Annales de la
SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE
de Bruxelles

Association sans but lucratif

TOME SOIXANTE-ET-ONZIÈME

SÉRIE I

SCIENCES MATHÉMATIQUES ASTRONOMIQUES ET PHYSIQUES

TROISIÈME ET DERNIER FASCICULE
20 décembre 1957

TABLE DES MATIÈRES

Publié avec le concours de la Fondation universitaire de Belgique et du Gouvernement

SECRÉTARIAT DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE
11, RUE DES RÉCOLLETS, 11
LOUVAIN

1957

Publication trimestrielle. Prix de ce fascicule séparé: 60 frs

AVIS

Les périodiques internationaux de références et de bibliographie sont autorisés à reproduire, moyennant une référence, les résumés que les auteurs placent en tête de leurs travaux dans ces *Annales*.

TABLE DES MATIÈRES

Session du 24 octobre 1957, à Louvain

PREMIÈRE SECTION : SCIENCES MATHÉMATIQUES ET ASTRONOMIQUES 135

Sur quelques problèmes d'analyse statistique posés par la physique des microcorpuscules. 1. Distributions de Poisson et mesures relatives, par H. BRENY 135

DEUXIÈME SECTION : SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES 161

Rectification and Frequency Multiplication by Rectifier Circuits with selective Terminations, by V. BELEVITCH and J. NEIRYNCK 161

Améliorations dans la détection des particules bêta par refroidissement du photomultiplicateur, par J. DEUTSCH et P. C. MACQ 172

Remarques sur le terme de perturbation de la résonance Fermi, par C. P. COURTOY 178

Spectres de rotation pure des bromures de vinyle, par P. GOEDERTIER et K. L. LEE 184

Etude théorique de la création de paires dans le champ d'un électron, par J. REYNTJENS 189

Etude des isomères nucléaires de l'indium 116 formés par la capture radiative des neutrons lents, par P. C. CAPRON et A. VANDER STRICHT 204

Calculations of activities derived from decay data and corrections for the resolving time of the apparatus, by D. J. APERS, P. C. CAPRON, L. J. GILLY and A. VANDER STRICHT 214

Processus électroniques dans la luminescence des cristaux ioniques, par A. MEESSEN 222

Table des matières du volume 247

Le prix d'ABONNEMENT aux ANNALES, série I, pour des personnes ne faisant pas partie de la Société scientifique, est fixé comme suit :

en Belgique, au Congo-Belge et au Luxembourg 100 F

dans les autres pays 150 F

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 71, n° III, p. 135-160

SESSION DU 24 OCTOBRE 1957
à Louvain

Première Section

SCIENCES MATHEMATIQUES ET ASTRONOMIQUES

SUR QUELQUES PROBLÈMES D'ANALYSE STATISTIQUE POSÉS PAR LA PHYSIQUE DES MICROCORPUSCULES

I. Distributions de Poisson et mesures relatives

PAR

H. BRENY (*)

1. Généralités

1,1. La physique des microcorpuscules (électrons, protons, neutrons, etc.) utilise fréquemment des instruments compteurs d'événements discrets. Dans des conditions expérimentales données, même lorsque toutes les circonstances macroscopiques sont soigneusement contrôlées, le résultat fourni par un tel instrument n'est, le plus souvent, susceptible de faire l'objet d'une théorie physique que si on lui attache un certain caractère aléatoire; la physique des microcorpuscules conduit donc à employer des variables aléatoires à valeurs entières. Il est bien connu que, fréquemment, ces variables aléatoires obéissent à une loi de Poisson ou à une loi voisine d'une loi de Poisson; il en est ainsi, p. ex., pour les désintégrations radioactives, si du moins le « temps de résolution » de l'instrument compteur est négligeable ([VIII], p. 172) (1), ou pour l'absorption dans un volume fixe des neutrons thermalisés par diffusion dans un modérateur homogène (cfr [I], p.). Presque toujours, cette distribution dépend de paramètres inconnus, et le but de l'expérience est souvent d'obtenir une estimation de ces paramètres.

(*) L'auteur est statisticien consultant du Centre d'Etudes des Applications de l'Energie Nucléaire (C. E. A. N.).

(1) Les chiffres romains entre crochets renvoient à la liste des références. en fin de texte.

1,2. Il est d'autre part très fréquent que les données numériques de l'expérience soient affectées d'un facteur commun, connu ou non, dont la valeur n'a aucune importance pour l'expérimentateur; ce facteur est souvent le temps de comptage (presque toujours connu avec toute la précision désirable) ou la sensibilité géométrique du compteur vis-à-vis de la source qu'on lui présente. Ainsi, si l'on observe la décroissance du pouvoir émissif d'un échantillon donné d'un élément radioactif de vie moyenne θ^{-1} en comptant les nombres de particules reçues par un tube GM entre les instants t_i' et $t_i'' = t_i' + \Delta$ $(i = 1, 2, \ldots N)$, si l'on prend soin d'assurer la constance des positions relatives de l'échantillon et du tube, les nombres n_i sont des valeurs observées d'aléatoires poissonniennes mutuellement indépendantes, $\mathbf{n}_i$ [2], de moyennes respectives

$$\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = A_o\,G\,[e^{-\theta t_i} - e^{-\theta(t_i + \Delta)}]$$

$$= A_o\,G\,[1 - e^{-\theta\Delta}]\,e^{-\theta t_i},$$

A_o étant le nombre d'atomes radioactifs présents dans l'échantillon à l'instant $t = 0$ et G étant un facteur d'efficacité géométrique; il est bien clair que le facteur commun $A_o\,G\,(1 - e^{-\theta\Delta})$ n'influence aucunement la valeur estimée de θ (mais bien la précision de cette estimation).

Par ailleurs, rien n'empêche que, en outre de ce facteur commun, chaque valeur moyenne soit affectée d'un facteur numérique connu : si, dans l'exemple ci-dessus, l'intervalle (t_i', t_i'') n'a pas une longueur constante Δ, mais une longueur variable Δ_i et si, de plus, $\theta\Delta_i$ est uniformément petit, on a :

$$\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i \simeq (A_o\,G\,\theta)\,\Delta_i\,e^{-\theta t_i}$$

Quand ces diverses conditions sont réalisées, on dit que l'expérience est constituée par un ensemble de « mesures relatives ».

1,3. L'analyse statistique d'un tel ensemble est particulièrement aisée si, comme nous le supposerons dans cette note, les nombres à observer, $\mathbf{n}_i$ $(i = 1, \ldots, N)$, sont des variables aléatoires poissonniennes mutuellement indépendantes. Dans ce cas, en effet, la

[2] Les variables aléatoires sont désignées par des symboles en caractères gras; les valeurs qu'elles prennent pour telle ou telle épreuve (déterminée par le contexte), par les mêmes symboles en caractères italiques.

distribution conditionnelle des $\mathbf{n}_i$ pour une valeur donnée, $\mathcal{N}$, de leur somme est une distribution multinomiale à N cellules, de paramètres $\mathcal{N}$ et

$$p_i = \mathscr{E}\mathbf{n}_i / \Sigma_1^N \mathscr{E}\mathbf{n}_k \quad (i = 1, \ldots, N) :$$

$$\mathbf{Pr}\,[\mathbf{n}_1 = n_1, \ldots, \mathbf{n}_N = n_N \mid \Sigma_1^N \mathbf{n}_i = \mathcal{N}] =$$

$$\frac{\mathcal{N}\,!}{n_1! \ldots n_N!}\, {p_1}^{n_1} \ldots {p_N}^{n_N}. \qquad (1;1)$$

Or, l'estimation des p_i (ou des paramètres, en nombre $r \leqslant N$, dont les p_i dépendent), est la manière la plus symétrique, et à beaucoup d'égards la plus satisfaisante, de poser le problème des mesures relatives; si la relation (1;1) est vérifiée, cette estimation peut se faire par des méthodes bien connues ([VII]).

Dans cette note, après avoir rappelé (§§ 1,4 à 1,7) la théorie générale de ces méthodes, nous en étudions d'une manière détaillée l'application aux cas particuliers des relations linéaires (§ 2.) et exponentielles (§ 3.); il s'avère que, dans ces deux cas, les estimateurs explicites fournis par la méthode des moindres carrés pondérés — méthode qui ne tient pas compte du caractère relatif des mesures — sont équivalents aux estimateurs étudiés ici. Par contre, pour les diverses relations étudiées au § 4., les méthodes de la présente note ont, vis-à-vis de la méthode des moindres carrés, l'avantage de diminuer d'une unité le nombre des inconnues et celui des équations (transcendantes) qui les déterminent.

1,4. Nous poserons

$$\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = \alpha\, T_i f_i(\theta_1, \ldots, \theta_r) \quad (i = 1, \ldots, N;\ r \leqslant N) \qquad (1;2)$$

[ou, en abrégé : $\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = \alpha\, T_i f_i(\theta)$], les θ_k étant les paramètres à estimer, α un facteur commun, connu ou non, dont la valeur ne présente, en elle-même, aucun intérêt, et les T_i des facteurs numériques connus dont on supposera toujours que la somme vaut $1 : \Sigma_1^N T_i = 1$. L'interprétation la plus immédiate et la plus fréquemment applicable de α et des T_i est que α représente, à un facteur géométrique près, le temps total de comptage, et T_i la fraction de ce temps occupée par l'observation de $\mathbf{n}_i$. Nous considérerons uniquement des échantillons nombreux, en ce sens que nous supposerons α assez grand pour que l'on puisse négliger tous les termes d'ordre α^{-2} qui se présenteront dans nos résultats (en particulier, l'événement $\Sigma n_i = 0$, qui rend impossible toute

estimation en mesures relatives, a une probabilité exp $[-\alpha \Sigma_1^N T_i f_i(\theta)]$ qui est d'ordre $< \alpha^{-2}$ et donc négligeable). D'autre part, si nous avons à comparer plusieurs méthodes d'estimation, ou plusieurs plans d'observations, nous le ferons en supposant α constant : il est en effet bien clair qu'une méthode peu efficace peut fournir des estimateurs très précis si on consacre aux observations un temps suffisamment long.

1,41. En appliquant, à partir de la relation (1,1), la méthode du maximum de vraisemblance ([VII] pp. 249-250), on trouve successivement :

$$\ln L(\theta; n) = \ln \mathcal{N}! - \Sigma_1^N \ln n_i + \Sigma_1^N n_i \ln p_i ,$$

$$\frac{d \ln L}{d\,\theta_k} = \Sigma_1^N n_i \left[\frac{df_i(\theta)}{d\,\theta_k}/f_i(\theta)\right] - \mathcal{N}\left[\Sigma_1^N T_i \frac{df_i(\theta)}{d\,\theta_k}\right] \Big/ \left[\Sigma_1^N T_i f_i(\theta)\right]. \quad (1;3)$$

Si le système d'équations $d \ln L/d\,\theta_k$ $(k = 1, \ldots, r)$ a une et une seule solution $\theta_k^{\frown}(n_1, \ldots, n_N)$ et si cette solution correspond bien au maximum absolu de $L(\theta; n)$, on sait que l'estimateur $\theta_k^{\frown}(\mathbf{n}) \equiv \theta_k^{\frown}(\mathbf{n}_1, \ldots, \mathbf{n}_N)$ satisfait à la relation

$$\mathcal{E}\,[\theta_k^{\frown}(\mathbf{n}) - \theta_k]^2 = \{\mathcal{N}\,\mathcal{E}\,[d \ln L(\theta; \mathbf{n})/d\theta_k]^2\}^{-1} + O(\mathcal{N}^{-2}), \quad (1;4)$$

avec

$$R_k^2 \equiv \mathcal{E}\,[d \ln L(\theta; \mathbf{n})/d\theta_k]^2 = \Sigma_1^N p_i(\theta)[d \ln p_i(\theta)/d\theta_k]^2$$

$$= \frac{1}{\Sigma_1^N T_i f_i(\theta)} \Sigma_1^N T_i \left[\frac{df_i(\theta)}{d\,\theta_k}\right]^2 / f_i(\theta) \quad (1;5)$$

$$- \left[\Sigma_1^N T_i \frac{df_i(\theta)}{d\,\theta_k}\right]^2 \Big/ \left[\Sigma_1^N T_i f_i(\theta)\right]^2.$$

1,421. La relation (1;4) est, tout comme la relation (1;1) dont elle est issue, conditionnelle à $\Sigma\,\mathbf{n}_i = \mathcal{N}$; mais comme elle est valable pour toute valeur ($\neq 0$) de $\mathcal{N}$, on en déduit sans peine une relation conditionnelle seulement à $\Sigma\,\mathbf{n}_i \neq 0$:

$$\mathcal{E}'\,[\theta_k^{\frown}(\mathbf{n}) - \theta_k]^2 \equiv \Sigma_{u_j} \Pr\,[\theta_k^{\frown}(\mathbf{n}) - \theta_k = u_j \mid \Sigma\,\mathbf{n}_i \neq 0]\, u_j^2$$

$$= \Sigma_{u_j} \Sigma_{\mathcal{N}>0} \Pr\,[\Sigma\,\mathbf{n}_i = \mathcal{N}\ \Sigma\,\mathbf{n}_i \neq 0] \Pr\,[\theta_k^{\frown}(\mathbf{n}) - \theta_k = u_j \mid \Sigma\,\mathbf{n}_i = \mathcal{N}]\, u_j^2,$$

ou en posant

$$\pi'_s = \Pr\,[\Sigma\,\mathbf{n}_i = s \mid \Sigma\,\mathbf{n}_i \neq 0] \text{ et } \pi_s = \Pr\,(\Sigma\,\mathbf{n}_i = s),$$

$$\mathcal{E}'\,[\theta_k^{\frown}(\mathbf{n}) - \theta_k]^2 = R_k^{-2}\, \Sigma_1^{\infty} s^{-1} \pi'_s + O\,(\Sigma_1^{\infty} s^{-1} \pi'_s);$$

. or, en posant $\Sigma_o^\infty s\pi_s = A$, on a

$$\Sigma_1^\infty s^{-1}\pi'_s = \frac{1}{A}\Sigma_1^\infty \pi'_s \left(1 + \frac{s-A}{A}\right)^{-1}$$

$$= \frac{1}{A}(1-e^{-A})^{-1}\Sigma_o^\infty \pi_s \Sigma_o^3 (-1)^k \left(\frac{s-A}{A}\right)^k - \frac{4}{A}(1-e^{-A})^{-1} e^{-A}$$

$$+ \frac{1}{A}(1-e^{-A})^{-1}\Sigma_1^\infty \pi_s \left(\frac{s-A}{A}\right)^4 \left(1+\frac{s-A}{A}\right)^{-1};$$

mais

$$\frac{1}{A}(1-e^{-A})^{-1}\Sigma_1^\infty \pi_s \left(\frac{s-A}{A}\right)^4 \left(1+\frac{s-A}{A}\right)^{-1}$$

$$< \frac{1+e^{-A}}{A^5} A\,\Sigma_o^\infty \pi_s (s-A)^4 = \frac{(1+e^{-A})(A+3A^2)}{A^4} = O(\alpha^{-2})$$

et

$$(4/A)(1-e^{-A})^{-1} e^{-A} < O(\alpha^{-2});$$

donc

$$\Sigma_1^\infty s^{-1}\pi'_s = \frac{1}{A}(1-e^{-A})^{-1}\Sigma_o^\infty \pi_s \Sigma_o^3 (-1)^k \left(\frac{s-A}{A}\right)^k + O(\alpha^{-2})$$

$$= \frac{1}{A}(1-e^{-A})^{-1}[1-0+A-A] + O(\alpha^{-2})$$

$$= 1/A + O(\alpha^{-2}).$$

1,422. On voit que ce raisonnement légitime la procédure simpliste, et apparemment incorrecte, résumée par les formules (où l'on pose $\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = A_i$, $\mathbf{n}_i = A_i + \boldsymbol{\delta}_i$, $\Sigma A_i = A$)

$$\mathscr{E}'(\Sigma \mathbf{n}_i)^{-1} = \mathscr{E}'(\Sigma A_i + \Sigma \boldsymbol{\delta}_i)^{-1} = \frac{1}{A}\mathscr{E}'\left(1 + \frac{\Sigma \boldsymbol{\delta}_i}{A}\right)^{-1}$$

$$= \frac{1}{A}\mathscr{E}\left(1 - \frac{\Sigma \boldsymbol{\delta}_i}{A}\right) + O(\alpha^{-2})$$

$$= 1/A + O(\alpha^{-2}).$$

Lorsque, dans la suite de cette note, nous employerons une telle procédure, ce sera toujours par référence à un raisonnement (implicite) analogue au précédent.

1,423. On a d'ailleurs, de cette façon,

$$\Sigma_1^{\infty} \mathcal{N}^{-2} \Pr [\Sigma \mathbf{n}_i = \mathcal{N} \mid \Sigma \mathbf{n}_i \neq 0]$$

$$= \mathcal{E}' (\Sigma \mathbf{n}_i)^{-2} = \frac{1}{A^2} \mathcal{E}' \left(1 + \frac{\Sigma \delta_i}{A}\right)^{-1}$$

$$= \frac{1}{A^2} \mathcal{E} \left(1 - \frac{2 \Sigma \delta_i}{A}\right) + \mathrm{O}(\alpha^{-2}) = \mathrm{O}(\alpha^{-2}),$$

donc, compte tenu de (1;4) et (1;5),

$$\mathcal{E} [\widehat{\theta_k} (\mathbf{n}) - \theta_k]^2 = [\alpha \Sigma_1^N T_i f_i (\theta)[.$$

1,51. En appliquant, à partir de la relation (1), la méthode du minimum de χ^2 ([VII], p. 250), on trouve successivement :

$$\chi^2 (\theta; n) \equiv \Sigma_1^N (n_i - p_i \mathcal{N})^2 / p_i \mathcal{N} = \Sigma_1^N n_i^2 / p_i \mathcal{N} - \mathcal{N},$$

$$\frac{d \chi^2 (\theta; n)}{d \theta_k} = - \Sigma_1^N n_i^2 \frac{d p_i (\theta)}{d \theta_k} / [p_i (\theta)]^2. \qquad (1;7)$$

Si le système d'équations $d \chi^2 (\theta; n)/d\theta_k = 0$ $(k = 1, \ldots, r)$ a une et une seule solution $\theta_k^{-}(n_1, \ldots, n_N)$ et si cette solution correspond bien au minimum absolu de $\chi^2 (\theta; n)$, on sait que l'estimateur $\theta_k^{-}(\mathbf{n}) \equiv \theta_k^{-}(\mathbf{n}_1, \ldots, \mathbf{n}_N)$ satisfait à la relation

$$\mathcal{E} [\theta_k^{-} (\mathbf{n}) - \theta]^2 = \mathcal{E} [\widehat{\theta_k}(\mathbf{n}) - \theta]^2 + \mathrm{O}(\alpha^{-2}). \qquad (1;8)$$

1,52. De même, en appliquant, à partir de la relation (1;1), la méthode du minimum de χ^2 modifié ([VII], pp. 250-251), on trouve

$$\chi_1^2 (\theta; \mathbf{n}) = \Sigma_1^N (\mathbf{n}_i - p_i \mathcal{N})^2 / n_i = \mathcal{N}^2 \Sigma_1^N p_i^2 / n_i - \mathcal{N},$$

de sorte que le système d'équations $d \chi_1^2 / d\theta_k = 0$ $(k = 1, \ldots, r)$ équivaut à

$$\Sigma_1^N p_i (\theta) \frac{d p_i (\theta)}{d \theta_k} / n_i = 0 \quad (k = 1, \ldots, r). \qquad (1;9)$$

Si ce système admet une seule solution, $\widehat{\theta_k}$ $(n_1, \ldots, n_N)$, correspondant au minimum absolu de $\chi_1^2 (\theta; n)$, l'estimateur $\widehat{\theta_k}$ $(\mathbf{n}) \equiv \widehat{\theta_k}$ $(\mathbf{n}_1, \ldots, \mathbf{n}_N)$ satisfait, lui aussi, à la relation (1;8).

1,53. On pourrait, d'une manière générale, considérer les estimateurs $\theta_k^{(r)}(n)$, solutions du système d'équations

$$\Sigma_1^N n_i{}^r \frac{d\, p_i(\theta)}{d\,\theta_k} / [p_i(\theta)]^r = 0 \qquad (r \neq 0); \qquad (1;10)$$

($\theta^{\frown}$, θ^{-} et $\theta^{\wedge}$ correspondent respectivement à $r = 1, r = 2, r = -1$); mais ils ne paraissent pas présenter d'avantage particulier.

1,54. On notera que $\mathcal{N}^{-1} R_k{}^{-2}$ est, aux termes en α^{-2} près, la valeur minimum de l'erreur quadratique moyenne d'un estimateur correct de θ_k, le terme « correct » étant pris dans son sens ancien de « convergeant en probabilité vers la valeur exacte, θ_k, si α grandit indéfiniment »; les estimateurs $\boldsymbol{\theta}_k^{\frown}$, $\boldsymbol{\theta}_k^{-}$ et $\boldsymbol{\theta}_k^{\wedge}$ sont donc asymptotiquement efficaces. On notera d'autre part que les estimateurs $\boldsymbol{\theta}_k^{(r)}$ (et, en particulier, $\boldsymbol{\theta}_k^{\frown}$, $\boldsymbol{\theta}_k^{-}$ et $\boldsymbol{\theta}_k^{\wedge}$) sont également « corrects » au sens récemment défini par R. Fisher ([V] p. 144) (cfr [VII], p. 27, eq. 57); en effet, les équations (1;10) sont identiquement satisfaites si on y remplace les n_i par les valeurs moyennes $\alpha\, T_i f_i(\theta)$.

1,6. Il importe de remarquer que l'on ne peut pas appliquer aux estimateurs $\boldsymbol{\theta}^{-}$ ou $\boldsymbol{\theta}^{\wedge}$ les résultats fournis par la théorie classique des moindres carrés [IV], même si les T_i ont été choisis (à partir de valeurs approchées, connues a priori, des θ_k) de telle sorte que les valeurs moyennes (et donc les variances) des $\mathbf{n}_i$ soient approximativement égales. Ainsi, il est bien clair que, si l'on dispose de deux sources radioactives de pouvoirs émissifs A et ϱA, observées durant des temps $\varrho' T$ et T (ϱ' étant une valeur approchée de ϱ) via un compteur d'efficacité géométrique G, on disposera de deux valeurs observées, n_1 et n_2, d'aléatoires poissonniennes $\mathbf{n}_1$ et $\mathbf{n}_2$ de moyennes respectives $\varrho' TGA$ et ϱTGA; on en déduira une estimation de ϱ dont la précision (mesurée par l'inverse de la variance) est asymptotiquement proportionnelle à T (voir § 3 ci-dessous); la théorie classique des moindres carrés, partant de l'hypothèse — vérifiée avec une bonne approximation si T est assez grand et ϱ' voisin de ϱ — que $\mathbf{n}_1$ et $\mathbf{n}_2$ sont des variables gaussiennes, de moyennes μ_1 et μ_2 et d'écart type commun σ inconnus, fournit un estimateur dont la variance est, prétendument, infinie; la différence entre ces résultats provient évidemment du fait que la distribution conjointe de $\mathbf{n}_1$ et $\mathbf{n}_2$ ne dépend que de deux

paramètres, au lieu des trois que considère la théorie des moindres carrés.

Il n'en est pas moins loisible d'étudier, sous les hypothèses de la présente note, les estimateurs fournis par la méthode des moindres carrés; c'est ce que nous ferons à la fin des paragraphes 2 et 3.

1,7. La relation (1;1) entraîne que, si l'on désigne par θ^* l'un des estimateurs $\overset{\frown}{\theta}$, θ^- ou $\theta^\frown$ et si l'on pose

$$\mathbf{p}_i^* = T_i f_i(\theta_1^*, \ldots, \theta_r^*)\,[\Sigma_1^N T_i f_i(\theta_1^*, \ldots, \theta_r^*)]^{-1},$$

le résidu

$$\mathbf{D}^2 = \Sigma_1^N (\mathcal{N}\,\mathbf{p}_i^*)^{-1}\,[\mathbf{n}_i - \mathcal{N}\,\mathbf{p}_i^*]^2 \qquad (1,11)$$

est, pour toute valeur suffisamment grande de $\mathcal{N}$, distribué approximativement comme une variable χ^2 à $N - r - 1$ degrés de liberté (cfr [VII]); il en est de même du résidu modifié

$$\mathbf{D}_1^2 = \Sigma_1^N (\mathbf{n}_i)^{-1}\,[\mathbf{n}_i - \mathcal{N}\,\mathbf{p}_i^*]^2.$$

Puisque ces distributions asymptotiques ne dépendent pas de la valeur de $\mathcal{N}$, supposé qu'elle soit assez grande, elles sont valables aussi dans le cas actuel si α est suffisamment grand pour que les petites valeurs de $\Sigma_1^N \mathbf{n}_i$ soient très peu probables.

2. Relations linéaires

2,1. Nous supposerons, dans ce paragraphe, que les valeurs moyennes $\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i$ dépendent linéairement de $r+1$ paramètres $A_o, A_1, \ldots, A_r$; pour fixer les idées, nous prendrons $r = 2$.

Il existe donc, outre les T_i, $2N$ constantes U_i et V_i telles que

$$\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = T_i\,(A_o + U_i\,A_1 + V_i\,A_2) \quad (\Sigma\,T_i = 1);$$

ces constantes dépendent des conditions d'expérience et sont connues. Il convient alors de remplacer les U_i et V_i par des « codes » X_i et Y_i tels que

$$\Sigma\,T_i\,X_i = \Sigma\,T_i\,Y_i = 0,$$

c.-à-d. de poser $\quad X_i = U_i - \Sigma\,T_i\,U_i,\ Y_i = V_i - \Sigma\,T_i\,V_i;$

on a alors $\quad \mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = T_i\,(\alpha + A_1\,X_i + A_2\,Y_i)$

avec $\quad \alpha = A_o + A_1\,\Sigma\,T_i\,U_i + A_2\,\Sigma\,T_i\,V_i$

(α est un nouveau paramètre inconnu). Remplaçant alors les paramètres α, A_1, A_2, manifestement non identifiables en mesures relatives, par les paramètres identifiables $\theta_i = A_i/\alpha$, on arrive à

$$\left.\begin{array}{r} \mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = \alpha\, T_i\,(1 + X_i\,\theta_1 + Y_i\,\theta_2) \\ \Sigma\, T_i = 1,\ \Sigma\, T_i\, X_i = \Sigma\, T_i\, Y_i = 0; \end{array}\right\} \qquad (2;1)$$

ce qui est bien de la forme (1;2) avec

$$p_i = T_i\,(1 + X_i\,\theta_1 + Y_i\,\theta_2);\ \frac{dp_i}{d\theta_1} = T_i\,X_i;\ \frac{dp_i}{d\theta_2} = T_i\,Y_i\,. \qquad (2;2)$$

2,2. Des trois méthodes d'estimation asymptotiquement équivalentes étudiées au § 1, la plus commode est, dans le cas actuel, celle du minimum de χ^2 modifié; elle fournit en effet pour les estimateurs $\boldsymbol{\theta}_i^{\frown} \equiv \theta_i^{\frown}(\mathbf{n})$ les équations linéaires :

$$\Sigma_1^N\, T_i\,(1 + X_i\,\theta_1^{\frown} + Y_i\,\theta_2^{\frown})\, T_i\,X_i/n_i = 0$$

$$\Sigma_1^N\, T_i\,(1 + X_i\,\theta_1^{\frown} + Y_i\,\theta_2^{\frown})\, T_i\,Y_i/n_i = 0\,,$$

d'où, en posant $S_{r,s} = \Sigma T_i^2\, X_i^r\, Y_i^s/n_i$, les expressions explicites :

$$\theta_1^{\frown} = -\frac{S_{10}\,S_{02} - S_{01}\,S_{11}}{S_{20}\,S_{02} - S_{11}^2},\ \theta_2^{\frown} = -\frac{S_{01}\,S_{20} - S_{10}\,S_{11}}{S_{20}\,S_{02} - S_{11}^2}.$$

On notera que, si l'on pose $Y_1 = \ldots = Y_N = 0$, on arrive au cas où $\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i$ ne dépend que d'un seul paramètre :

$$\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = \alpha\, T_i\,(1 + \theta X_i)$$
$$\Sigma\, T_i = 1,\ \Sigma\, T_i\, X_i = 0;$$

ce paramètre est alors estimé par

$$\theta^{\frown} = -\frac{\Sigma\, T_i^2\, X^1/n_i}{\Sigma\, T_i^2\, X_i^2/n_i}\,. \ (3) \qquad (2;3)$$

2,3. L'E. Q. M. (4) de l'estimateur $\boldsymbol{\theta}^{\frown}$ pourrait s'obtenir par application de la formule (1;6). Il est tout aussi rapide de la calculer directement; en posant $\mathbf{n}_i = \alpha T_i(1 + \theta X_i) + \boldsymbol{\delta}_i$ et en procédant

(3) La méthode du maximum de vraisemblance conduit à l'équation implicite $\Sigma\, n_i^{\cdot} X_i/(1 + \theta^{\frown} X_i) = 0$.

(4) « Erreur quadratique moyenne » : ce terme désigne l'expression $\mathscr{E}(\boldsymbol{\theta}^{\frown} - 0)^2$, qu'il faut distinguer de la variance de $\boldsymbol{\theta}^{\frown}$, $\mathscr{E}(\boldsymbol{\theta}^{\frown} - \mathscr{E}\boldsymbol{\theta}^{\frown})^2$; que l'on ait ou non $\mathscr{E}\boldsymbol{\theta}^{\frown} = \theta$ ne présente en fait que peu d'intérêt.

comme au § 1,423, il vient successivement :

$$n_i^{-1} = [\alpha\, T_i\,(1 + \theta X_i)]^{-1} - \delta_i\,[\alpha\, T_i\,(1 + \theta X_i)]^{-2} + O(\alpha^{-2}),$$

$$\hat{\theta} = \frac{(\theta/\alpha)\,\Sigma\, T_i\, X_i^2\,(1 + \theta X_i)^{-1} + (1/\alpha^2)\,\Sigma\, X_i\,\delta_i\,(1 + \theta X_i)^{-2}}{(1/\alpha)\,\Sigma\, T_i\, X_i^2\,(1 + \theta X_i)^{-1} - (1/\alpha^2)\,\Sigma\, X_i^2\,\delta_i\,(1 + \theta X_i)^{-2}} + O(\alpha^{-2})$$

$$= \left[\theta + \frac{1}{\alpha}\frac{\Sigma\, X_i\,\delta_i\,(1+\theta X_i)^{-2}}{\Sigma\, T_i\, X_i^2 (1+\theta X_i)^{-1}}\right]\left[1 + \frac{1}{\alpha}\frac{\Sigma\, X_i^2\,\delta_i (1+\theta X_i)^{-2}}{\Sigma\, T_i\, X_i^2 (1+\theta X_i)^{-1}}\right] + O(\alpha^{-2})$$

$$= \theta + \frac{1}{\alpha}\,\frac{\Sigma\, X_i\,\delta_i\,(1 + \theta X_i)^{-1}}{\Sigma\, T_i\, X_i^2 (1 + \theta X_i)^{-1}} + O(\alpha^{-2}),$$

$$\mathscr{E}\,(\hat{\theta} - \theta)^2 = \frac{1}{\alpha^2}\,\frac{\Sigma\, X_i^2 (1 + \theta X_i)^{-2}\,\alpha\, T_i (1 + \theta X_i)}{[\Sigma\, T_i\, X_i^2 (1 + \theta X_i)^{-1}]^2} + O(\alpha^{-2})$$

$$= [\alpha\, \Sigma\, T_i\, X_i^2\,(1 + \theta X_i)^{-1}]^{-1} + O(\alpha^{-2}). \qquad (2;4)$$

Le calcul de $\mathscr{E}\,(\hat{\theta} - \theta)$ exige donc, en toute rigueur, la connaissance de θ; on en obtient une bonne approximation en remplaçant, au 2^{d} membre de (2;4), θ par la valeur observée, $\theta^{\wedge}$, de $\hat{\theta}$, ou encore $\alpha T_i\,(1 + \theta X_i) = \mathscr{E}\,\mathbf{n}_i$ par la valeur observée, n_i, de $\mathbf{n}_i$ et $\alpha = \mathscr{E}\,\Sigma\,\mathbf{n}_i$ par la valeur observée, N, de $\Sigma\,\mathbf{n}_i$; ce dernier procédé conduit à :

$$[\mathscr{E}\,(\hat{\theta} - \theta)^2]_{\text{est.}} = [N^2\,(\Sigma\, T_i\, X_i^2/n_i)]^{-1}. \qquad (2;5)$$

2,41. La méthode des moindres carrés pondérés, les poids étant inversement proportionnels aux n_i observés, conduit exactement au même estimateur $\hat{\theta}$ que la méthode du minimum de χ^2 modifié; ceci est quelque peu surprenant, puisque, dans un cas, on évite l'estimation de α, ce qui, a priori, devrait rendre plus précise l'estimation de θ; il y a là, en quelque sorte, un phénomène d'orthogonalité.

2,42. La méthode des moindres carrés non pondérés conduit à l'estimateur

$$\theta^* = \frac{\Sigma\,[X_i\,\Sigma\, T_k^2 - \Sigma\, T_k^2 X_k]\, T_i\, n_i}{\Sigma\,[\Sigma\, T_k^2 X_k^2 - X_i\,\Sigma\, T_k^2 X_k]\, T_i\, n_i}, \qquad (2;6)$$

dont l'E. Q. M. vaut

$$\mathscr{E}\,(\theta^* - \theta)^2 = [(\Sigma\, T_i^2)\,(\Sigma\, T_i^2\, X_i^2) - (\Sigma\, T_i^2\, X_i)^2]^{-2}\,(\mathscr{E}\,\Sigma\,\mathbf{n}_i)^{-4}.$$
$$.\,\{(\Sigma\, T_i\,\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i)^2\,(\Sigma\, T_i^2\, X_i^2\,\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i)$$
$$- 2(\Sigma\, T_i\,\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i)\,(\Sigma\, T_i\, X_i\,\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i)\,(\Sigma\, T_i^2\, X_i\,\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i)$$
$$+ (\Sigma\, T_i\, X_i\,\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i)^2\,(\Sigma\, T_i^2\,\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i)\} + O(\alpha^{-2}). \qquad (2;7)$$

On remarquera que la validité de l'estimateur (2;6) n'est nullement limitée au cas où les $\mathbf{n}_i$ ont des valeurs moyennes (et donc des variances) approximativement égales, bien que ce cas soit le seul que justifie la théorie classique des moindres carrés; en particulier, $\boldsymbol{\theta}^*$ est correct aux deux sens rappelés plus haut.

Lorsque tous les T_i sont égaux, on a

$$\theta^* = (N \Sigma n_i X_i)/(\Sigma n_i)(\Sigma X_i^2), \qquad (2;8)$$

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{\theta}^* - \theta)^2 =$$

$$N^2(\Sigma X_i^2)^{-2}(\Sigma \mathscr{E}\mathbf{n}_i)^{-3}[(\Sigma \mathscr{E}\mathbf{n}_i)(\Sigma X_i^2 \mathscr{E}\mathbf{n}_i) - (\Sigma X_i \mathscr{E}\mathbf{n}_i)^2] + O(\alpha^{-2}). \quad (2;9)$$

2,5. Les expressions (2;5) et (2;7) ne se prêtant guère à une comparaison systématique, nous nous bornerons à examiner en détail un cas particulier.

2,51. Physiquement parlant, on dispose de trois sources de particules, dont les pouvoirs émissifs (qui seraient évidemment inconnus en fait) sont constants et égaux à A, $3A$, et $5A$ (en $\sec^{-1}$); elles sont observées, au moyen d'un compteur approprié, pendant des « durées effectives » (5) $T_1\omega$, $T_2\omega$, $T_3\omega$ ($T_1 + T_2 + T_3 = 1$, durée effective totale $= \omega$).

Les trois sources correspondent à $U_1 = 0$, $U_2 = 1$, $U_3 = 2$, de sorte que l'on a

$$\mathscr{E}\mathbf{n}_i = \omega T_i (A_1 + U_i A_2)$$

avec $A_1 = A$, $A_2 = 2A$. L'unique paramètre identifiable peut être pris égal à $\eta = A_2/A_1$, de sorte qu'ici $\eta = 2$.

2,52. Dans un premier mode d'observation, les T_i sont pris égaux entre eux : $T_1 = T_2 = T_3 = 1/3$. On doit donc « coder » les variables déterminantes en posant $X_i = U_i - 1$ ($X_i = -1$, $X_2 = 0$, $X_3 = 1$), de sorte que l'on a :

$$\begin{aligned} \mathscr{E}\mathbf{n}_i &= \omega T_i (A_1 + X_i A_2 + A_2) \\ &= \alpha T_i (1 + \theta X_i) \end{aligned}$$

moyennant

$$\alpha = \omega(A_1 + A_2),\ \theta = A_2/(A_1 + A_2) = \eta/(1 + \eta),\ \eta = \theta/(1 - \theta).$$

(5) Egales aux produits des durées réelles par l'efficacité géométrique du compteur, supposée la même pour chacune des sources.

Si on emploie l'estimateur $\hat{\theta}$, on a, d'après (2;5),

$$\mathscr{E}(\hat{\theta} - \theta)^2 = (1/9A^2\omega^2)\,[(1/9)\,(3/A\omega + 3/5A\omega)]^{-1} + O(\omega^{-2}) = 5/18A\omega + O(\omega^{-2});$$

si alors on pose $\hat{\eta} = \hat{\theta}/(1 - \hat{\theta})$, on a

$$\mathscr{E}(\hat{\eta} - \eta) = \left[\frac{d}{d\theta}\,\frac{\theta}{1-\theta}\right]^2_{\theta=1/2} \mathscr{E}(\hat{\theta} - \theta)^2 + O(\omega^{-2}) = 16 \cdot \frac{5}{18\,A\,\omega} + O(\omega^{-2}) = \frac{40}{9\,A\,\omega} + O(\omega^{-2}).$$

D'autre part, si on emploie l'estimateur θ^*, on a, d'après (2;9),

$$\mathscr{E}(\theta^* - \theta)^2 = \frac{9}{4\,(27\,A^3\,\omega^3)}\left[3A\omega\left(\frac{A\omega}{3} + \frac{5A\omega}{3}\right) - \left(-\frac{A\omega}{3} + \frac{5A\omega}{3}\right)^2\right] + O(\omega^{-2}) = \frac{19}{54\,A\,\omega} + O(\omega^{-2})$$

d'où, en posant $\eta^* = \theta^*/(1 - \theta^*)$,

$$\mathscr{E}(\eta^* - \eta)^2 = \frac{152}{27\,A\,\omega} + O(\omega^{-2}).$$

L'efficacité asymptotique de η^* vaut donc $15/19 = 0{,}789$; en d'autres termes, on obtient la même précision en employant θ^* et une durée totale ω qu'en employant $\hat{\theta}$ et une durée totale $0{,}789\,\omega$.

2,53. Dans un second mode d'observation, les T_i sont choisis tels que $\mathscr{E}\,\mathbf{n}_1 = \mathscr{E}\,\mathbf{n}_2 = \mathscr{E}\,\mathbf{n}_3$ (6); on a donc

$$T_1 = \frac{15}{23},\ T_2 = \frac{5}{23},\ T_3 = \frac{3}{23},\ \mathscr{E}\mathbf{n}_i = \frac{15}{23}\,A\,\omega \quad (i = 1, 2, 3),$$

on doit prendre, cette fois, $U_i = X_i + 11/23$, d'où

$$X_1 = -\frac{11}{23},\ X_2 = \frac{12}{23},\ X_3 = \frac{35}{23}$$

et

$$\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = \beta\,T_i(1 + \zeta\,X_i)$$

(6) Cette opération suppose que η est connu et serait donc impossible en pratique; nous étudions ici, en fait, un cas limite.

moyennant

$$\beta = \omega(A_1 + \frac{11}{23}A_2),\ \zeta = \frac{A_2}{A_1 + (11/23)A_2} = \frac{23\eta}{23 + 11\eta},\ \eta = \frac{23\zeta}{23 - 11\zeta}.$$

On a alors, d'après (2;5) et (2;7) :

$$\mathscr{E}(\zeta\hat{} - \zeta)^2 = \mathscr{E}(\zeta^* - \zeta)^2 + O(\omega^{-2})$$

$$= \frac{1}{A\omega}\,\frac{1}{9}\,\frac{23^2}{15^2}\,\frac{15}{23}\,\frac{23^4}{41850} + O(\omega^{-2}) = \frac{1{,}1392}{A\omega} + O(\omega^{-2})$$

d'où

$$\mathscr{E}(\eta\hat{} - \eta)^2 = \left[\frac{d}{d\zeta}\,\frac{23\zeta}{23 - 11\zeta}\right]^2_{\zeta = 46/45} \mathscr{E}(\zeta\hat{} - \zeta)^2 + O(\omega^{-2})$$

$$= \frac{16{,}6935}{A\omega} + O(\omega^{-2}).$$

L'efficacité relative du 2^{d} mode d'observation par rapport au 1er est donc faible (4,4444 : 16,6935 = 0,266).

2,54. On vérifie sur cet exemple une remarque très générale, à savoir, qu'il n'est ordinairement pas recommandable de compenser, au moyen des temps d'observation T_i, les inégalités naturelles des sources observées. Cette remarque est confirmée par le fait suivant : s'il n'y a que deux sources, de pouvoirs émissifs A et $A(1 + \eta)$ ($\eta > 0$), on choisit les temps T_1 et T_2 ($T_1 + T_2 = 1$) et les codes $X_1 = -T_2$, $X_2 = T_1$, d'où $\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = aT_i(1 + \theta X_i)$ avec $\theta = \eta/(1 + T_2\eta)$; on trouve aisément que

$$\mathscr{E}(\eta\hat{} - \eta)^2 = \frac{1}{A\omega}\,\frac{1 + \eta T_2}{T_2(1 - T_2)}$$

de sorte que $\mathscr{E}(\eta\hat{} - \eta)^2$ est minimum pour $T_1/T_2 = 1 + \eta$; c'est là précisement la valeur de T_1/T_2 qui compense l'inégalité des pouvoirs émissifs. On peut donc avancer que cette compensation est de moins en moins avantageuse à mesure que N grandit, et aussi, pour chaque valeur de N, à mesure que s'ouvre l'éventail des valeurs moyennes $\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i$ ($i = 1, \ldots, N$).

3. **Relations exponentielles**

3,1. Nous supposerons, dans ce paragraphe, que les valeurs moyennes $\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i$ sont des fonctions exponentielles d'un paramètre, θ;

le cas de fonctions exponentielles de plusieurs paramètres, d'ailleurs rarement rencontré, se traiterait de même.

On a donc, par hypothèse

$$\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = a\,T_i \exp(\theta X_i) \qquad (3;1)$$

les T_i et X_i étant connus.

3,2. La méthode du maximum de vraisemblance conduit à déterminer l'estimateur $\boldsymbol{\theta}^{\frown} = \theta^{\frown}(\mathbf{n})$ par l'équation (1;3), qui se réduit ici à

$$\frac{\Sigma\, T_i\, X \exp(\theta^{\frown} X_i)}{\Sigma\, T_i \exp(\theta^{\frown} X_i)} = \frac{\Sigma\, n_i\, X_i}{\Sigma n_i}. \qquad (3;2)$$

On peut observer que cette équation a toujours une et une seule solution; en effet, en raison de sa forme même (moyenne pondérée des X_i), le 2^{d} membre est compris entre X_1 et X_N; quant au 1er membre, sa dérivée par rapport à $\theta^{\frown}$ vaut, en posant $w_i = T_i \exp(\theta^{\frown} X_i)$:

$$(\Sigma\, w_i\, X_i^2/\Sigma w_i) - (\Sigma w_i\, X_i/\Sigma w_i)^2$$

et est donc manifestement positive, et ses limites pour $\theta^{\frown} \to -\infty$ et $\theta^{\frown} \to +\infty$ sont X_1 et X_N. Cette remarque peut d'ailleurs servir à la détermination numérique de $\theta^{\frown}$.

L'E. Q. M. de l'estimateur $\boldsymbol{\theta}^{\frown}$ ainsi défini peut se calculer par la formule (1;4); on peut aussi calculer d'abord l'erreur quadratique moyenne de

$$\Phi(\boldsymbol{\theta}^{\frown}) = \Sigma\, T_i\, X_i \exp(\boldsymbol{\theta}^{\frown} X_i)/\Sigma T_i \exp(\boldsymbol{\theta}^{\frown} X_i)$$

en posant, au 2^{d} membre de (3;2), $\mathbf{n}_i = \exp(\theta X_i) + \boldsymbol{\delta}_i$ et procédant comme au § 1,422; on trouve, en posant $S_k = \Sigma T_i\, X_i^k \exp(\theta X_i)$,

$$\mathscr{E}\,[\Phi(\boldsymbol{\theta}^{\frown}) - \Phi(\theta)]^2 = (a\, S_o^3)^{-1}\,[S_o\, S_2 - S_1^2] + \mathrm{O}(a^{-2})$$

et donc

$$\mathscr{E}\,(\boldsymbol{\theta}^{\frown} - \theta)^2 = [d\Phi(\theta)/d\theta]^2\, \mathscr{E}\,[\Phi(\boldsymbol{\theta}^{\frown}) - \Phi(\theta)]^2 + \mathrm{O}(a^{-2})$$

$$= \frac{1}{a}\ \frac{S_o}{S_o S_2 - S_1^2} + \mathrm{O}(a^{-2}). \qquad (3;3)$$

Cette expression dépend évidemment du paramètre inconnu θ; on peut l'estimer en y remplaçant θ par la valeur observée, $\theta^{\frown}$, de $\boldsymbol{\theta}^{\frown}$, ou encore en y remplaçant systématiquement $\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i$ par la valeur

observée, n_i, de $\mathbf{n}_i$; ce qui donne, en posant $S'_k = \Sigma\, n_i\, X_i{}^k$,

$$[\mathscr{E}\,(\boldsymbol{\theta}^{\frown} - \theta)^2]_{\text{est.}} = S'_0/[S'_0\, S'_2 - S'_1{}^2]. \qquad (3;4)$$

3,3. Il est classique, dans les conditions énoncées au § 3,1, d'estimer θ en appliquant aux quantités $\ln n_i$ la méthode des moindres carrés.

3,31. La méthode des moindres carrés non pondérés, où l'on cherche à minimer l'expression

$$\Sigma_1{}^N\, [\ln n_i - \ln T_i - \ln \alpha - \theta X_i]^2,$$

conduit, en posant $y_i = \ln n_i - \ln T_i$, à

$$\theta_1{}^* = \frac{N\,\Sigma\, X_i\, y_i - \Sigma\, X_i\, \Sigma\, y_i}{N\,\Sigma\, X_i{}^2 - (\Sigma\, X_i{}^2)}, \qquad (3;5)$$

estimateur correct aux deux sens de ce terme et dont l'E. Q. M. s'obtient sans peine par la méthode du § 1,42 :

$$\mathscr{E}\,(\boldsymbol{\theta}_1{}^* - \theta)^2 = \frac{\Sigma(X_i - \overline{X})^2/\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i}{[\Sigma\,(X_i - \overline{X})^2]^2} \qquad \left(\overline{X} = \frac{1}{N}\,\Sigma\, X_i\right). \qquad (3;6)$$

3,32. La méthode des moindres carrés pondérés conduit à affecter la valeur de $\ln n_i$ d'un poids égal à

$$[\text{var } \ln \mathbf{n}_i]^{-1} \simeq (\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i)^2\, (\text{var } \mathbf{n}_i)^{-1} = \mathscr{E}\,\mathbf{n}_i$$

et donc, en remplaçant les poids théoriques $\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i$ par les n_i eux-mêmes, à minimer l'expression

$$\Sigma\, n_i\, [\ln n_i - \ln T_i - \ln \alpha - \theta\, X_i]^2,$$

ce qui donne, en posant encore $y_i = \ln n_i - \ln T_i$,

$$\theta_2{}^* = \frac{(\Sigma\, n_i)\,(\Sigma\, n_i\, X_i\, y_i) - (\Sigma\, n_i\, X_i)\,(\Sigma\, n_i\, y_i)}{(\Sigma\, n_i)\,(\Sigma\, n_i\, X_i{}^2) - (\Sigma\, n_i\, X_i)^2}\ ; \qquad (3;7)$$

l'E. Q. M. de cet estimateur est, aux termes en α^{-2} près, la même que celle de $\boldsymbol{\theta}^{\frown}$; on retrouve donc ici le phénomène d'orthogonalité déjà signalé plus haut (§ 2,41). L'estimateur $\boldsymbol{\theta}_2{}^*$ présente même, sur $\boldsymbol{\theta}^{\frown}$, l'avantage d'être exprimé explicitement en fonction des $\mathbf{n}_i$.

3,41. Lorsque $N = 2$, on peut, sans restriction aucune, prendre

$X_1 = 0$, $X_2 = 1$; les trois estimateurs $\theta^{\frown}$, $\theta_1{}^*$ et $\theta_2{}^*$ prennent alors la même forme :

$$\theta^{\frown} = \theta_1{}^* = \theta_2{}^* = \ln (n_2/T_2) - \ln (n_1/T_1).$$

Ainsi donc, si $N = 2$, il est indifférent de pondérer ou non la somme de carrés à rendre minimum.

3,42. D'autre part, dans ce même cas où $N = 2$, avec $X_1 = 0$, $X_2 = 1$, $T_1 = T$, $T_2 = 1 - T$, il est aisé de trouver la répartition la plus efficace du temps total d'observation. On a en effet dans ce cas, en posant $\varphi = \exp \theta$,

$$\mathscr{E}(\theta^{\frown} - \theta)^2 = \frac{1}{a} \frac{T + (1 - T)\varphi}{[T + (1-T)\varphi](1-T)\varphi - [(1-T)\varphi]^2} = \frac{1}{a} \frac{\varphi + T(1-\varphi)}{\varphi T(1-T)},$$

de sorte que l'E.Q.M. de $\theta^{\frown}$ est minimum lorsque $T = \sqrt{\varphi}/(1 + \sqrt{\varphi})$. Au contraire de ce qui se passe pour une relation linéaire, cet optimum ne correspond pas à la compensation des pouvoirs émissifs par les T_i. On a, en fait,

si $T = 1/2$: $\mathscr{E}(\theta^{\frown} - \theta)^2 = 2(1 + \varphi)/\varphi$;

si $T = \varphi/(1 + \varphi)$: $\mathscr{E}(\theta^{\frown} - \theta)^2 = 2(1 + \varphi)/\varphi$;

si $T = \sqrt{\varphi}/(1 + \sqrt{\varphi})$: $\mathscr{E}(\theta^{\frown} - \theta)^2 = (1 + \sqrt{\varphi})^2/\varphi$.

L'efficacité des deux modes « simples » [$T_1 = T_2 = 1/2$; $T_1 = \varphi/(1 + \varphi)$, $T_2 = 1/(1 + \varphi)$] est donc la même, et vaut $E(\varphi) = (1 + \sqrt{\varphi})^2/2(1 + \varphi)$.

$E(\varphi)$ est toujours au moins égale à 1/2 ; en fait, $E(\varphi)$ reste voisine de 1 si φ n'est pas très différent de 1 (p. ex., $E(\varphi) = 0{,}9$ lorsque $\varphi = 4$ ou $\varphi = 1/4$). La procédure la plus simple, $T_1 = T_2$, est donc, même dans ce cas extrême, d'une efficacité satisfaisante (7).

3,43. L'étude de quelques exemples montre d'ailleurs que l'efficacité relative de la procédure à temps égaux, par rapport à celle où les T_i compensent exactement les inégalités des pouvoirs émissifs, croît avec N. Ainsi soient 4 sources de pouvoirs émissifs respectifs $\varrho^i A$, repérées par $X_i = i$ ($\varrho > 0$, $i = 0, 1, 2, 3$) ; soit 4ω la durée effective totale du comptage et soit tout d'abord

(7) D'autant plus que la procédure optimum ne peut pas, en pratique être *exactement* suivie, puisque φ n'est pas connu.

$T_0 = T_1 = T_2 = T_3 = 1/4$; on a

$$\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = \varrho^i\,\omega\,A,\quad \Sigma X_i{}^k\,\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = \omega\,A\,\Sigma\, i^k\,\varrho^i,$$

$$\mathscr{E}\,(\boldsymbol{\theta}^{\frown} - \theta)^2 = \frac{1}{A\omega}\;\frac{\Sigma\,\varrho^i}{\varrho^5 + 4\varrho^4 + 10\varrho^3 + 4\varrho^2 + \varrho};$$

soit ensuite

$$T_i = \varrho^{3-i}/\Sigma\varrho^i$$

de sorte que

$$\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = \frac{4\,\omega\,A\,\eta^3}{\Sigma\,\eta_i},\quad \Sigma\,X_i{}^k\,\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = \frac{4\,\omega\,A\,\eta^3}{\Sigma\,\eta_i}\,\Sigma\,X_i{}^k,$$

$$\mathscr{E}\,(\boldsymbol{\theta}^{\frown} - \theta)^2 = \frac{1}{A\omega}\,\frac{\Sigma\,\eta^i}{4\,A\,\omega\,\eta^3}\,\frac{4}{20} = \frac{1}{A\omega}\,\frac{\Sigma\,\eta^i}{20\eta^3}\;.$$

L'efficacité relative de la 2^de^ méthode par rapport à la première vaut donc

$$\mathrm{E}(\varrho) = \frac{20\varrho^3}{\varrho^5 + 4\varrho^4 + 10\varrho^3 + 4\varrho^2 + \varrho} = \frac{20}{(\varrho^2 + 1/\varrho^2) + 4(\varrho + 1/\varrho) + 10};$$

elle est toujours < 1, sauf pour $\varrho = 1$ et décroît quand ϱ s'éloigne de 1 (elle vaut 0,82 pour $\varrho = 2$ ou $\varrho = 1/2$, et 0,13 pour $\varrho = 10$ ou $\varrho = 1/10$).

3,5. La comparaison systématique des E. Q. M. de $\boldsymbol{\theta}^{\frown}$ et $\boldsymbol{\theta}_1$* étant fort compliquée, nous nous bornerons à étudier ici trois exemples assez typiques.

3,51. Le premier se rapport à la détermination de la vie moyenne d'une substance radioactive examinée durant des périodes égales séparées par des intervalles égaux (trois jours entre les débuts de deux comptages consécutifs). On a obtenu les résultats suivants :

X_i	n_i	X_i	n_i	X_i	n_i
0	100018	7	72729	14	52977
1	95270	8	69901	15	51273
2	91274	9	66785	16	49069
3	87492	10	64144	17	46421
4	33500	11	60842	18	44258
5	79728	12	58246	19	42444
6	76409	13	55604	20	40753

a) Méthode du maximum de vraisemblance :

$$\theta^{\frown} = 449{,}4 \cdot 10^{-4} \ (= 149{,}8 \cdot 10^{-4} \ \mathrm{d}^{-1});$$

$\mathscr{E}(\boldsymbol{\theta}^{\frown} - \theta)^2$ estimé par la formule (3;3) avec θ remplacé par $\theta^{\frown}$: $2{,}0517 \cdot 10^{-8}$;

$\mathscr{E}(\boldsymbol{\theta}^{\frown} - \theta)^2$ estimé par la formule (3;4) : $2{,}0525 \cdot 10^{-8}$;

$D^2 = \Sigma (n_i^{\frown})^{-1} [n_i^{\frown} - n_i]^2 = 14{,}41$; (8)

$\Pr [\chi^2_{18} > 14{,}41] = 0{,}759.$

b) Méthode des moindres carrés non pondérés :

$$\theta_1^* = 448{,}2 \cdot 10^{-4} \ (= 149{,}4 \cdot 10^{-4} \ \mathrm{d}^{-1});$$

$\mathscr{E}(\boldsymbol{\theta}_1^* - \theta)^2$ estimé par la formule (3;6) avec $\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i$ remplacé par n_i : $2{,}1699 \cdot 10^{-8}$;

$D^2 = \Sigma (n_i^*)^{-1} [n_i^* - n_i]^2 = 17{,}36$; (8)

$\Pr [\chi^2_{19} > 17{,}36] = 0{,}565.$

L'efficacité asymptotique de la méthode des moindres carrés non pondérés est donc, dans ce cas, estimée à (2,0517/2,1699) ou 0,95.

3,52. Les deux autres exemples se rapportent à la mesure de la période d'un réacteur thermique : les neutrons absorbés par un compteur au trifluorure de bore sont comptés durant un certain nombre de périodes de 30 sec séparées elles-mêmes par des intervalles de 30 sec.

3,521. Le second donne :

X_i	=	0	1	2	3	4	5	6	7	8
n_i	=	290	427	685	984	1510	2350	3413	5070	8046

On obtient les valeurs estimées suivantes :

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{\theta}^{\frown} - \theta)^2 = 1{,}1782 \cdot 10^{-5},$$
$$\mathscr{E}(\boldsymbol{\theta}_1^* - \theta)^2 = 2{,}4574 \cdot 10^{-5}.$$

L'efficacité asymptotique de la méthode des moindres carrés est donc estimée à (1,1782/2,4574) = 0,48.

(8) $n_i^{\frown}$ représente $(\Sigma n_i)\,[T_i \exp \theta^{\frown} X / \Sigma\, T_i \exp \theta^{\frown} X_i]$; n_i^* est défini de même, θ_i^* remplaçant $\theta^{\frown}$; cfr formule (1;11).

3,522. De même, le troisième donne :

X_i	=	0	1	2	3	4	5	6	(9)
n_i	=	342	1195	3897	13377	39325	129695	442086	

On obtient les estimations suivantes :

$$\mathscr{E}\,(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \theta)^2 = 2{,}4533\,.\,10^{-6},$$
$$\mathscr{E}\,(\boldsymbol{\theta}_1{}^* - \theta)^2 = 3{,}8205\,.\,10^{-6}.$$

L'efficacité estimée de la méthode des moindres carrés est donc ici (2,4533/38,205) = 0,06.

3,53. La tendance indiquée par ces exemples est très nette : si θ est voisin de 1, la méthode des moindres carrés non pondérés a une efficacité très acceptable, et la simplicité des calculs auxquels elle conduit, surtout avec des valeurs toutes égales des T_i, la rend assez attrayante; si, par contre, $|\ln \theta|$ est grand, son efficacité est trop petite pour qu'on l'utilise.

4. **Relations diverses**

Comme nous l'avons annoncé (§ 1,3.), nous étudierons dans ce paragraphe quelques relations où la méthode des moindres carrés conduit à des systèmes transcendants de deux équations à deux inconnues, systèmes assez pénibles à résoudre. Nous montrerons comment, en tenant compte du caractère relatif des mesures, on réduit ce nombre d'une unité.

La relation en sinus hyperbolique [(4;1) ci-dessous] est étudiée avec un soin tout particulier, étant donné que l'on a proposé pour traiter ce cas une méthode itérative dont nous étudions (§ 4,13) et la validité et les limitations.

4,1. On est assez souvent conduit à admettre que

$$\mathscr{E}\,\mathbf{n}_i = \alpha T_i \sinh \theta X_i \qquad (4;1)$$
$$0 < X_1 < \ldots < X_n,\ \theta > 0;$$

(c'est le cas, p. ex., dans l'étude de la variation du flux neutronique le long de l'axe d'un modérateur cylindrique; cfr [VI] p. 126).

(9) Valeurs corrigées pour tenir compte du temps de résolution; nous comptons revenir sur cette question dans une note ultérieure.

4,11. Il est essentiel de remarquer que, en mesures relatives, le problème de l'estimation de θ à partir des valeurs observées, n_i, de N aléatoires poissonniennes satisfaisant à (4;1) n'est pas toujours susceptible d'une solution acceptable. Il peut arriver, p. ex., que l'on ait $n_1 > \ldots > n_N$, auquel cas aucune méthode ne peut, en mesures relatives, fournir une estimation raisonnable de θ; la probabilité d'une telle circonstance n'est pas négligeable si α, θ, et N sont petits. En pareil cas, les équations du type (1;4), qui fournissent, en principe, un extrémum relatif, n'ont pas de solution acceptable, et l'extrémum absolu se produit pour $\theta = 0$, valeur inacceptable elle aussi (on sait que des circonstances analogues se présentent dans certaines épreuves de titrage in vivo; cfr [II], pp. 152 ss.).

4,12. La méthode du maximum de vraisemblance conduit, à partir de (4;1), à l'estimateur $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ déterminé par l'équation

$$\frac{\Sigma\, \mathbf{n}_i X_i \coth \hat{\boldsymbol{\theta}} X_i}{\Sigma\, \mathbf{n}_i} = \frac{\Sigma\, T_i X_i \cosh \hat{\boldsymbol{\theta}} X_i}{\Sigma\, T_i \sinh \hat{\boldsymbol{\theta}} X_i} \qquad (4;2)$$

dont l'E. Q. M. asymptotique est donnée, d'après la formule (1;3), par

$$\mathscr{E}(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \theta)^2 =$$

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\Sigma\, T_i \sinh \theta X_i}{(\Sigma T_i \sinh \theta X_i)(\Sigma T_i X_i^2 \coth \theta X_i \cosh \theta X_i) - (\Sigma T_i X_i \cosh \theta X_i)^2}. \qquad (4;3)$$

4,13. Le fait que, en pratique, les valeurs θX_i sont assez grandes pour que $2 \sinh \theta X_i$ ne diffère de $\exp \theta X_i$ que par un facteur proche de 1 a conduit certains auteurs (cfr [VII], p. 126) à proposer un estimateur $\boldsymbol{\theta}^\dagger$ défini par le procédé itératif suivant.

4,131. On calcule une première valeur approchée, $\theta_o{}^\dagger$, en ajustant au mieux aux n_i une courbe exponentielle; on calcule ensuite les valeurs corrigées $n_i{}^{(1)} = n_i [1 - \exp(-2\, \theta_o{}^\dagger X_i)]^{-1}$ auxquelles on ajuste de nouveau au mieux une exponentielle, ce qui donne $\theta_1{}^\dagger$; on en déduit $n_i{}^{(2)} = n_i [1 - \exp(-2\, \theta_1{}^\dagger X_i)]^{-1}$ [et non pas $n_i{}^{(2)} = n_i{}^{(1)} \{1 - \exp(-2\theta_1{}^\dagger X_i)\}^{-1}$], et ainsi de suite.

Si on utilise à chaque pas la méthode du maximum de vraisem-

blance, ce procédé se traduit, si on pose

$$\theta_{-1}^{\dagger} = +\infty,$$

$$F(u;\, T\ X) = \frac{\Sigma\, T_i\, X_i \exp u\, X_i}{\Sigma\, T_i \exp u\, X_i},$$

$$G(u;\, n\ X) = \frac{\Sigma\, n_i\, X_i\, [1 - \exp(-2u\, X_i)^{-1}]}{\Sigma\, n_i\, [1 - \exp(-2u\, X_i)^{-1}]},$$

par les équations

$$F(\theta_s^{\dagger};\, T, X) = G(\theta_{s-1}^{\dagger};\, n, X) \quad (s = 1, 2, \ldots). \tag{4;4}$$

Nous poserons encore, dans la suite,

$$H(u;\, \theta, T, X) \equiv G(u;\, \mathscr{E}_{\theta}\, \mathbf{n}, X)$$

$$= \frac{\Sigma\, [T_i\, X_i \sinh \theta X_i]\, [1 - \exp(-2u\, X_i)]^{-1}}{\Sigma\, [T_i \sinh \theta X_i]\, [1 - \exp(-2u\, X_i)]^{-1}}.$$

4,132. Nous démontrerons tout d'abord deux lemmes.

a) Quelles que soient les valeurs (> 0) des n_i, $G(u;\, n, X)$ croît avec u. On a en effet, en écrivant $f_i(u) \equiv n_i[1 - \exp(-2\, u\, X_i)]^{-1}$,

$$\frac{d}{du} G(u;\, n\ X) = \frac{[\Sigma\, X_i f_i'(u)]\, [\Sigma f_j(u)] - [\Sigma\, X_j f_j(u)]\, [\Sigma f_i'(u)]}{[\Sigma f_i(u)]^2}$$

$$= [\Sigma f_i(u)]^{-2} \{[\underset{i>j}{\Sigma\Sigma} + \underset{i<j}{\Sigma\Sigma}]\, [(X_i - X_j)\, f_i'(u)\, f_j(u)]\}$$

$$= [\Sigma f_i(u)]^{-2} \{\underset{i>j}{\Sigma\Sigma}\, (X_i - X_j)\, [f_i'(u)\, f_j(u) - f_i(u) f_j'(u)]\}$$

$$= [\Sigma f_i(u)]^{-2} \left\{\underset{>j}{\Sigma\Sigma}\, (x_i - x_j)\, f_i(u)\, f_j(u) \cdot \left[\frac{d}{du} \ln f_i(u) - \frac{d}{du} \ln f_j(u)\right]\right\};$$

dans le cas actuel,

$$\ln f_i(u) = \ln n_i - \ln [1 - \exp(-2uX_i)],$$

$$\frac{d \ln f_i(u)}{du} = -\frac{2\, X_i \exp(-2u\, X_i)}{1 - \exp(-2u\, X_i)} = -\frac{1}{u}\ \frac{2u\, X_i}{\exp(2u\, X_i) - 1}$$

fonction croissante de X_i; on a donc bien $dG(u;\, n, X)/du > 0$, c.q.f.d. On notera que $H(u;\, \theta, T, X) \equiv G(u;\, \mathscr{E}_{\theta}\, \mathbf{n}, X)$ croît aussi avec u.

b) $H(u;\,\theta,\,T,\,X)$ est fonction croissante de θ.

On peut raisonner comme pour le lemme précédent, en prenant

$$\ln f_i(\theta) = \ln T_i - \ln [1 - \exp(-2uX_i)] + \ln \sinh \theta X_i,$$

$$d \ln f_i(\theta)/d\theta = X_i \coth \theta X_i,$$

et en remarquant que

$$\frac{d}{dX}[X \coth \theta X] - \frac{\sinh \theta X \cosh \theta X - \theta X}{\sinh^2 \theta X} > 0$$

et donc

$$X_i \coth \theta X_i - X_j \coth \theta X_j > 0 \quad (i > j).$$

4,133. Les équations (4;4) définissent sans ambiguïté chaque terme de la suite $(\theta_s{}^\dagger)$, et cette suite converge vers la plus grande racine, $\theta^\dagger$, de l'équation en U

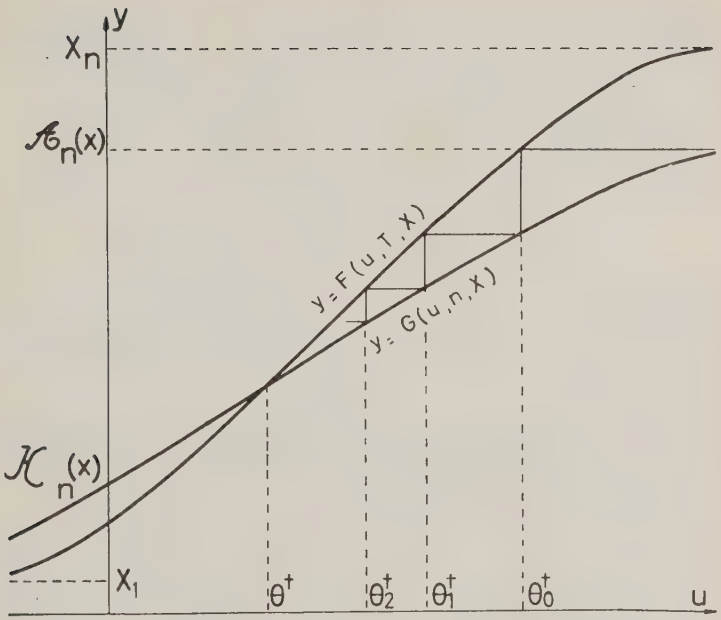
$$F(U;\,T,\,X) = G(U;\,n,\,X). \qquad (4;5)$$

En effet, on a déjà vu (§ 3,1) que $F(u;\,T,\,X)$ varie d'une façon monotone entre X_1 et X_N; d'autre part, $G(u;\,n,\,X)$ varie d'une façon monotone de $\lim_{u \to -\infty} G(u;\,n,\,X) = X_1$ à $\lim_{u \to +\infty} G(u;\,n,\,X) = \Sigma n_i X_i/\Sigma n_i = \mathscr{A}_n(X) < X_N$ [en passant par $\lim_{u \to 0} G(u;\,n,\,X) = \Sigma n_i/\Sigma (n_i/X_i) = \mathscr{H}_n(X) < \mathscr{A}_n(X)$] [10].

Chacune des équations (4;4) égale donc $F(u;\,T,\,X)$ à un nombre compris entre X_1 et X_N et a donc une et une seule solution. La convergence de $\theta_s{}^\dagger$ vers $\theta^\dagger$ résulte alors d'un raisonnement géométrique très simple (voir figure); la suite $\theta_s{}^\dagger$ est d'ailleurs monotone décroissante.

4,134. Cette plus grande racine $\theta^\dagger$ existe toujours mais ne constitue une estimation acceptable de θ que si elle est > 0; une condition suffisante pour qu'il en soit ainsi est que $\mathscr{H}_n(X) > \Sigma T_i X_i$. Mais, si α est assez grand, il y a une grande probabilité que l'équation (4;5) n'ait qu'une seule solution et que celle-ci soit > 0.

[10] Les notations $\mathscr{A}$ et $\mathscr{H}$ se rapportent respectivement aux moyennes arithmétique et harmonique, de poids $n_1, \ldots n_N$, des X_i.



En effet, la courbe $G(u; n, X)$ converge en probabilité, lorsque α grandit indéfiniment, vers la courbe $H(u; \theta, T, X)$; or on a

$$H(\theta; \theta, T, X)$$

$$= \frac{\Sigma T_i X_i \sinh \theta X_i [1 - \exp(-2\theta X_i)]^{-1}}{\Sigma T_i \sinh \theta X_i [1 - \exp(-2\theta X_i)]^{-1}} = F(\theta; T\ X)$$

et par conséquent, en vertu du lemme *b*,

si $u \leqslant \theta$, $H(u; \theta, T, X) \geqslant H(u; u, T, X) = F(u)$;

si $u \geqslant \theta$, $H(u; \theta, T, X) \leqslant H(u; u, T, X) = F(u)$;

l'équation en u,

$$H(u; \theta, T, X) = F(u; T, X)$$

a donc bien une et une seule solution (égale d'ailleurs à θ). Si α est grand, il y a une grande probabilité que $G(u; n, X)$ diffère peu de sa limite $H(u; \theta, T, X)$ et donc que l'équation (4;5) ait une et une seule racine et que cette racine soit > 0.

4,135. L'estimateur $\boldsymbol{\theta}^{\dagger}$ n'étant pas obtenu par une des méthodes générales décrites au § 1, son E. Q. M. doit être calculée directement à partir de (4;5). Comme $\varepsilon = \boldsymbol{\theta}^{\dagger} - \theta$ est, en moyenne, de l'ordre de $\alpha^{-1/2}$, il suffit pour cela de développer (4;5) suivant les puissances de ε, en s'arrêtant aux termes du premier degré et d'appliquer le raisonnement du § 1,42; en posant

$$S_k = \Sigma\, T_i\, X_i{}^k \exp \theta X_i,$$
$$U_k = \Sigma\, [T_i\, X_i{}^k \exp \theta X_i]\, [1 - \exp(-2\theta X_i)]^{-1},$$
$$V_k = \Sigma\, [T_i\, X_i{}^k \exp(-\theta X_i)]\, [1 - \exp(-2\theta X_i)]^{-1},$$

on trouve

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{\theta}^{\dagger} - \theta) = \frac{2}{\alpha} \frac{S_o{}^2 U_2 - 2 S_o\, S_1\, U_1 + S_1{}^2 U_o}{[(S_o S_2 - S_1{}^2) - 2(S_1 V_1 - S_o V_2)]^2} + O(\alpha^{-2}). \quad (4;6)$$

4,141. Une comparaison systématique des formules (4;3) et (4;6) étant des plus malaisées, nous avons étudié en détail l'exemple numérique suivant : on prend $N = 4$, $T_i = 1/4$, $\theta = 1{,}8.10^{-1}$, $X_{i+1} - X_i = 1$, [11] avec, successivement, $X_1 = 1$, $X_1 = 2$, $X_1 = 3$, $X_1 = 4$ et $X_1 = 5$. Dans chacun de ces 5 groupes, l'E. Q. M. de $\boldsymbol{\theta}^{\frown}$, E_1^2, celle de $\boldsymbol{\theta}^{\dagger}$, E_2^2, et le rapport $e = E_1^2/E_2^2$ (efficacité asymptotique relative de $\boldsymbol{\theta}^{\dagger}$ par rapport à $\boldsymbol{\theta}^{\frown}$) prennent les valeurs suivantes :

(X_i de 1 à 4) $E_1^2 = 5{,}312/\alpha$, $E_2^2 = 6{,}631/\alpha$, $e = 0{,}801$;

(X_i de 2 à 5) $E_1^2 = 1{,}930/\alpha$, $E_2^2 = 2{,}075/\alpha$, $e = 0{,}930$;

(X_i de 3 à 6) $E_1^2 = 0{,}921/\alpha$, $E_2^2 = 0{,}949/\alpha$, $e = 0{,}970$;

(X_i de 4 à 7) $E_1^2 = 0{,}514/\alpha$, $E_2^2 = 0{,}522/\alpha$, $e = 0{,}985$;

(X_i de 5 à 8) $E_1^2 = 0{,}319/$, $\alpha E_2^2 = 0{,}322/\alpha$, $e = 0{,}992$ [12].

On voit que, si $X_1\, \theta \geqslant 1$, l'efficacité de la procédure itérative est virtuellement égale à 1.

D'autre part, l'emploi de la formule

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{\theta}^{\frown} - \theta) \simeq 2 \frac{\Sigma\, \mathscr{E}\, \mathbf{n}_i}{(\Sigma\, \mathscr{E}\, \mathbf{n}_i)(\Sigma\, X_i{}^2\, \mathscr{E}\, \mathbf{n}_i) - (\Sigma\, \mathscr{E}\, \mathbf{n}_i)^2}, \quad (4;7)$$

[11] Si on mesure X_i en dm, en donc θ en dm^{-1}, ces données correspondent assez bien à des mesures du flux de neutrons thermiques faites de dm en dm le long de 1′ axe d'une pile σ cylindrique de dimensions normales.

[12] On observera que $E^2{}_1$ et $E^2{}_2$ décroissent plus vite que $[\Sigma\, \mathscr{E}\, \mathbf{n}_i]^2$.

qui résulte de (4;3) si on y fait $2 \sinh \theta X_i = 2 \cosh \theta X_i = \exp \theta X_i$, est sujet à caution même quand $\theta X_1 \geqslant 1$; ainsi, pour le groupe $1 \leqslant X_i \leqslant 4$, la formule (4;7) donne $E_1^2 = 1.06^{-} \alpha$, valeur grossièrement erronée; pour le groupe $5 \leqslant X_i \leqslant 8$, elle donne $E_1^2 = 0.282\ \alpha$, valeur qui n'est pas très exacte. Si θX_1 est nettement supérieur à 1, on peut utiliser la formule (4;7), en y remplaçant, comme d'ordinaire, $\mathcal{E}\ \mathbf{n}_i$ par n_i: on obtient ainsi une estimation rapide et suffisamment exacte de $\mathcal{E}\ (\theta^{-} - \theta)^2$.

4.142. Il ne semble donc pas que la méthode itérative présente sur la méthode directe un avantage appréciable; il est même clair que, si certaines des valeurs θX_i sont petites, son efficacité est nettement inférieure à 1. Elle pourrait toutefois être quelque peu plus rapide que la méthode directe si on l'emploie dans les conditions où elle converge vite, c.-à-d. lorsque θX_1 est assez grand (p. ex., $\theta X_1 \geqslant 3$) et si le problème de l'estimation de θ se pose, *avec les mêmes valeurs des X_i et des T_i*, assez souvent pour qu'il se justifie de dresser, une fois pour toutes, un diagramme à grande échelle de la relation $y = F(u; T, X)$ ou, mieux encore, un diagramme de la relation $z = [F(u; T, X) - X_1][X_N - F(u; T, X)]$ (avec anamorphose logarithmique de l'axe z), les équations (4;4) étant mises sous la forme (où l'on écrit $n_i^{(s)}$ pour

$$n_i\,[1 - \exp(-2\,\theta_s^{+} X_i)]^{-1})$$

$$\frac{F(\theta_s^{+}; T, X) - X_1}{X_N - F(\theta^{+}; T, X)} = \frac{\Sigma\, n_i^{(s-1)} (X_i - X_1)}{\Sigma\, n_i^{(s-1)} (X_N - X_i)}$$

4.2. Les autres relations que l'on rencontre ordinairement en physique des microcorpuscules ne posent pas de problème particulier, l'application pure et simple de la méthode du maximum de vraisemblance permettant d'estimer d'une manière suffisamment simple les paramètres dont elles dépendent.

Ainsi, si l'on a (cfr [VI], p. 205)

$$\mathcal{E}\ \mathbf{n}_i = \alpha\, T_i \cos \theta X_i,$$

on aura, pour déterminer l'estimateur θ^{-}, l'équation

$$\frac{\Sigma\, n_i \operatorname{tg} \theta^{-} X_i}{\Sigma\, n_i} = \frac{\Sigma\, T_i X_i \sin \theta^{-} X_i}{\Sigma\, T_i \cos \theta^{-} X_i},$$

avec

$$\mathscr{E}\,(\hat{\theta} - \theta)^2 = \frac{1}{\alpha} \frac{\Sigma\, T_i \cos \theta X_i}{(\Sigma\, T_i \cos \theta X_i)\,(\Sigma\, T_i^2 \operatorname{tg} \theta X_i \sin \theta X_i) - (\Sigma\, T_i\, X_i \sin \theta X_i)^2}.$$

De même, si l'on a (cfr [VI] p. 213)

$$\mathscr{E}\, \mathbf{n}_i = \alpha\, T_i\, J_o\,(\theta X_i),$$

on aura

$$\frac{\Sigma\, n_i\, X_i\, J_1\,(\hat{\theta}\, X_i)/J_o(\hat{\theta}\, X_i)}{\Sigma\, n_i} = \frac{\Sigma\, T_i\, X_i\, J_1\,(\hat{\theta}\, X_i)}{\Sigma\, T_i\, J_o\,(\hat{\theta} X_i)},$$

avec

$$\mathscr{E}\,(\hat{\theta} - \theta)^2 = \frac{1}{\alpha} \frac{\Sigma\, T_i\, J_o\,(\theta\, X_i)}{[\Sigma\, T_i\, J_o\,(\theta X_i)]\,[\Sigma\, T_i\, X_i{}^2 J_1^2\,(\theta\, X_i)/J_o\,(\theta\, X_i)] - [\Sigma T_i\, X_i\, J_1\,(\theta\, X_i)]^2}.$$

* * *

L'auteur remercie la Direction du Centre d'Etudes des Applications de l'Energie Nucléaire de la permission de publier la présente note. Il remercie aussi MM. Léonard, chef de service, et Motte, chef de service a. i., qui lui ont fourni certaines données expérimentales et ont fait exécuter par le personnel de leurs services les calculs numériques relatifs aux exemples des § 2,5 et 3,5.

RÉFÉRENCES

[I] Beets, C. & Breny, H. : On the use of nuclear emulsions for measuring thermal-neutron densities ... *J. Nucl. Energy* (1957). (sous presse)

[II] Berkson, J. : Maximum likelihood and minimum χ^2 estimates of the logistic function. *J. Amer. Statist. Ass.* **50** (1955) 130.

[III] Breny, H. : Sur le caractère quasi-fortuit de la méthode de Daniels ..., *Rev. Statist. Appl.* II **2** (1954) 79.

[IV] David, F. N. & Neyman, J. : Extension of the Markoff theorem of least squares. *Stat. Res. Mem.* II (1938) 105.

[V] Fisher, R. A. : *Statistical methods and scientific inference.* Edinburgh (Oliver & Boyd) 1956.

[VI] Glasstone, S. & Edlund, M. C. : *The elements of nuclear-reactor theory.* Princeton (Van Nostrand) 1952.

[VII] Neyman J. : Contribution to the theory of χ^2 tests. *Proc.* (1*st*) *Berkeley symp. Math. Statist. Prob.* (1949) 239.

[VIII] Rutherford, E. et al. : *Radiations from radioactive substances.* Cambridge (Univ. Press) 1920.

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 71, n° III, p. 161-171

Deuxième Section

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Rectification and Frequency Multiplication by Rectifier Circuits with Selective Terminations

BY

V. BELEVITCH (1) and J. NEIRYNCK (2)

SUMMARY (3)

The operation of half-wave and full-wave rectifiers between various selective terminations is discussed, and conditions for optimum conversion from AC to DC, or to some particular even harmonic, are stated. New circuits with biased rectifiers are proposed for generating odd harmonics, and optimum design parameters are established. The optimum character is related to a theorem of Ch. Page.

The operation of a single series rectifier inserted between an AC generator of purely resistive internal impedance R and a matched load is easily analysed if the rectifier resistance is assumed to switch discontinuously, with the polarity of the applied voltage, from a low forward value r_s to a high backward value r_o. The maximum power transfer from generator to load occurs for $R = \varrho/2$, where $\varrho = (r_o\, r_s)^{1/2}$ is the average rectifier impedance, and the conversion loss from AC to DC, deduced from the ratio of the useful DC power in the load to the maximum AC power available from the generator, is

$$A = \log_e \pi/\sqrt{2} + 2\,\alpha \text{ nepers} = 6{,}94 + 17{,}4\,\alpha \text{ db} \qquad (1)$$

where α stands for the ratio $(r_s/r_o)^{1/2}$, assumed $\ll 1$. Even harmonics are also generated in the circuit, and the conversion loss for any

(1) Maître de Conférences, University of Louvain, Belgium.

(2) Maître de Conférences, Lovanium University, Belgian Congo.

(3) The present article is a preliminary report on a thesis under preparation by one of the authors under the direction of the other. Further results, and detailed proofs of certain results simply stated in the present article, will be included in a paper by J. Neirynck to be published in *Stud. Univ. Lovanium.* The subject will be treated fully in a forthcoming book by V. Belevitch on non-linear circuits.

particular harmonic of order n is

$$A = 20 \log \frac{\pi (n^2 - 1)}{2} + 17{,}4 \alpha \text{ db} \qquad (2)$$

Formulae (1) and (2) also hold for a single shunt rectifier but, by duality, the optimum resistive terminations are 2 ρ.

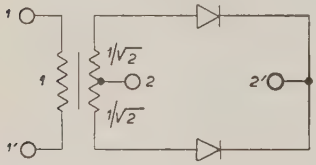


Fig. 1

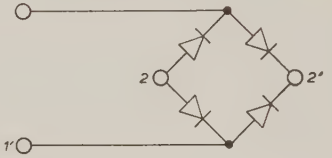


Fig. 2

For the full-wave rectifier circuits of fig. 1 (where the turn ratios of the ideal transformer are indicated) or fig. 2, which are electrically equivalent, the optimum resistive terminations are ρ, and the loss is reduced by 6 db with respect to (1) and (2).

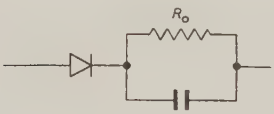


Fig. 3

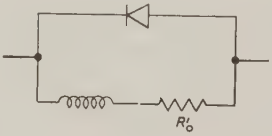


Fig. 4

When generation of odd harmonics is required, biased rectifiers must be used. Automatic bias is produced by the arrangement of fig. 3 with $1/C\,\omega \ll R_0$, or by the dual arrangement of fig. 4. When the biased rectifier of fig. 3 is inserted in series between resistive terminations, the output voltage consists of the positive crests of the input wave above the bias threshold; when the circuit of fig. 4 is inserted in series between resistances, the positive halves of the input wave are limited by the bias. Output waveforms are thus complementary in both cases (their sum yields the original input wave), and the Fourier amplitudes are identical. The optimum resistive terminations are still $\rho/2$.

As no odd harmonics are generated for zero bias, nor for a bias reaching the peak input voltage (the rectifier is always blocking in the letter case), there must be an intermediate bias which

produces the largest amplitude for a given odd order n. This is found to be

$$V_o = \sqrt{2}\, E \cos \pi/2n \qquad (3)$$

where E is the r.m.s. value of the generator e.m.f.; the resulting minimum conversion loss to harmonic n is

$$A = 20 \log \frac{\pi (n^2 - 1)}{2 \cos \pi/2n} + 17{,}4\, \alpha \text{ db} \qquad (4)$$

Computing the D C component of the current through the rectifier biased to (3), it is found that this bias is automatically obtained in fig. 3 if

$$R_o = \frac{\pi \rho}{\pi/2n + \operatorname{cotg} \pi/2n - \pi/2} \qquad (5)$$

The optimum value in fig. 4 is $R'_o = \rho^2/R_o$.

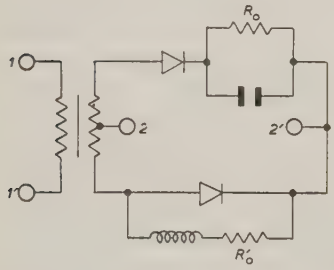


Fig. 5

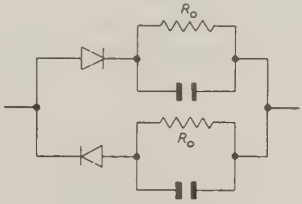


Fig. 6

The treatment of shunt biased rectifiers is immediate by duality. If full wave circuits are constructed in accordance with fig. 1 and 2 using identically biased rectifiers (for instance fig. 3 in both legs), odd harmonics cancel at the output and the circuit serves no useful purpose. On the contrary, if opposite methods of biasing are used in both legs (fig. 5), all harmonics are doubled. With the bias resistances obtained above, the optimum terminations are ρ and the loss (4) is reduced by 6 db.

Full-wave operation can already be secured from a series network by replacing fig. 3 by fig. 6, and the output voltage then contains both positive and negative crests of the input wave. This doubles odd harmonics and suppresses even harmonics, thus reducing (4) by 6 db. The values of the terminations are divided by $\sqrt{2}$

because the impedance of fig. 6 varies from r_s to $r_o/2$ rather than from r_s to r_o as for a single rectifier.

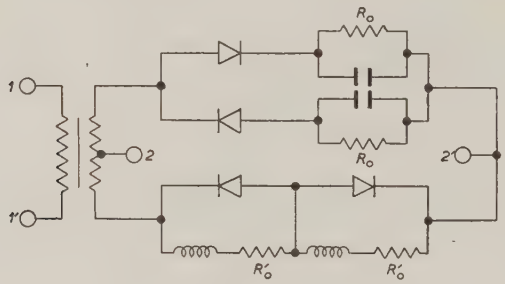


Fig. 7

Finally, by combining both effects as shown in fig. 7, an improvement of 12 db over (4) is obtained. The optimum terminations are ρ.

As far as the authors are aware, the circuits of fig. 5 and 7 are new; equivalent bridge circuits are easily deduced.

* * *

Ideal conversion from A C to D C is obtained neither by half-wave nor by full-wave circuits between resistive terminations, because power generated at harmonic frequencies is wasted both in load and generator impedances. This dissipation can in principle be avoided by making the load impedance zero or infinite at all relevant A C frequencies, and the generator impedance zero or infinite at all frequencies except the fundamental. This procedure has been well studied for rectifier modulators ([4]); zero or infinite impedances are approached by means of highly selective filters. This method does not seem to have been applied to improve rectification; for power applications, the effects vanish anyway because the generator has normally zero internal impedance and, on the other hand, improvements are obtained by polyphase rectification. Circuits improved by means of selective terminations are, however, useful for communication applications.

([4]) For references, see f.i. D. G. Tucker, *Modulators and Frequency Changers*, London, Mac Donald, 1953.

Among the various combinations of selective terminations which may be considered, certain ones must be excluded if good performance is desired with nearly ideal rectifiers, primarily for the following reasons:

(*a*) A sharply tuned series resonant circuit in series with a rectifier would force the current to be nearly harmonic thus requiring a current during the blocked half-period which cannot flow if the rectifier is ideal. As a consequence, with a series rectifier improvement can only be expected from terminations with low impedances at unwanted frequencies. Conversely, with a shunt rectifier, terminations with high impedances at unwanted frequencies are preferable.

(*b*) If, in a series rectifier circuit, all unwanted impedances are strictly reduced to zero, the input voltage must be purely harmonic at the fundamental frequency, while the output voltage must only contain the wanted component, say D C. But input and output voltages must be equal during that part of the cycle for which the rectifier is passing; as this is impossible for any finite time interval for voltages of different frequencies, the rectifier must always be blocked and operation is impossible. For non ideal rectifiers there appears a small conduction angle θ during which a current pulse may pass ([5]); operation is then possible, but is normally less satisfactory than that obtained with other circuit arrangements using ideal rectifiers.

Difficulties (*a*) and (*b*) are simultaneously avoided in either of the following ways:

(1) In the case of the full-wave circuits of fig. 1 or fig. 2, (*a*) brings no restriction, and difficulty (*b*) is avoided by taking dual terminations, i.e., by making the *input voltage* purely harmonic at the fundamental frequency and restricting the *output current* to the wanted product, or inversely. For A C to D C conversion, this is obtained by using the circuit of fig. 8 or its dual. The analysis of this circuit is similar to that of a ring modulator where signal and carrier frequencies have been made equal so as to bring the lower side-band down to D. C. The results of the modulator

([5]) The operation in the ideal case is finally obtained by the limiting value $\theta = 0$. An example of such a calculation is given at the end of this section and shows that the result is indeterminate unless Fourier coefficients are expanded in series, keeping terms up to θ^5. The similar calculation for harmonics other than D C requires expansions up to θ^7.

analysis (6), with a modification by a factor $\sqrt{2}$, therefore apply to fig. 8.

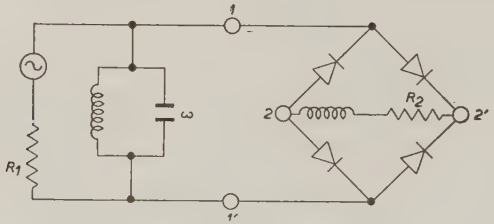


Fig. 8

The optimum terminations are

$$R_1 = \pi\rho/2\sqrt{2} \qquad R_2 = 2\rho\sqrt{2}/\pi \tag{6}$$

and the conversion loss is

$$A = \alpha\pi/\sqrt{2} \text{ népers} = 19{,}2\,\alpha \text{ db} \tag{7}$$

(2) A half-wave rectifier can be *forced* into full-wave operation by suppressing all even harmonics in its output, and all odd harmonics at its input. With the terminations used in fig. 8, all harmonics are already suppressed at the input by a shunt antiresonant circuit; this also holds for the circuit of fig. 9 but,

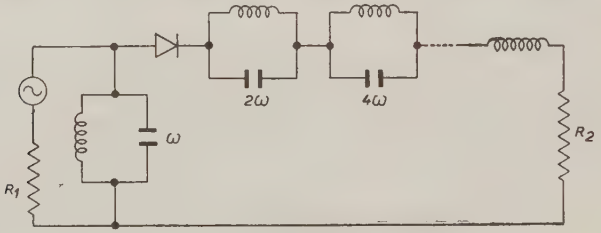


Fig. 9

in addition, even harmonics have been suppressed by means of the antiresonant circuits at the output. The output reactance must, however, resonate at all odd harmonics, to permit the current

(6) See f.i. V. Belevitch «Linear Theory of Bridge and Ring Modulator Circuits» *Electr. Comm.* 25, n° 1 p. 62, March 1948; cfr. equ. (39).

circulation necessary for the switching of the rectifier. Finally the circuits of fig. 8 and fig. 9 have the same behavior. (7)

* * *

The circuit of fig. 9 is not practical, for it involves an infinity of tuned circuits. Other selective circuits for the half-wave rectifier, affording only a partial improvement, are therefore worth investigating. One particularly simple circuit is the one of fig. 10 where the total impedance in series with the rectifier is R, if

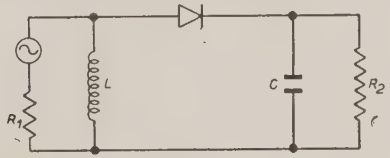


Fig. 10

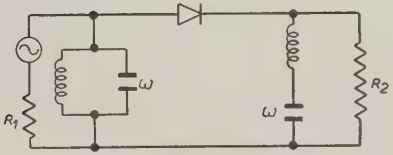


Fig. 11

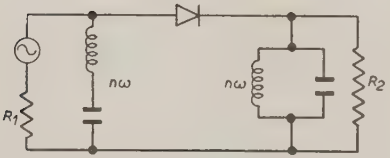


Fig. 12

$L/C = R^2$. By comparison with the non-selective circuit, where the total series impedance is 2R, the optimum terminations are

(7) The possibility of this procedure does not seem to be widely recognized, even for modulators. It has been discovered by F. H. Stieltjes, (« Toepassing van complexe rekenwijze op systemen met frequentie-transpositie », *Tijdschr. Ned. Radiogen* XI, p. 221, Nov. 1946) and is discussed for series and shunt modulators by J. J. van der Graff (Dutch P T T report n° 21, Oct. 1950).

doubled and the conversion loss to D C is decreased by 6 db. Similar results hold for any even harmonic; for instance, the constant impedance circuits of fig. 11 or fig. 12 afford the same improvement. This also holds true for odd harmonics, if the rectifier is biased as in fig. 3. In the latter case, R_o keeps the value (5) and is not doubled.

Any result of modulator theory can be translated into a new result for harmonic generation whenever the selective terminations do not alter the rectifier switching at every half-period, i.e. if there

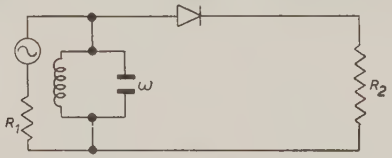


Fig. 13

is no biasing effect on the rectifiers. Thus, in the circuit of fig. 13, the tuning of the input at the fundamental affords 3 db improvement for all even harmonics (and D C) at the output, and the optimum terminations are ([8])

$$R_1 = 2\,R_2 = 2\rho/\sqrt{3} \qquad (8)$$

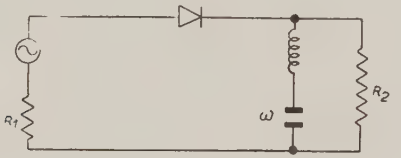


Fig. 14

For fig. 14, similar results hold with the values of R_1 and R_2 interchanged.

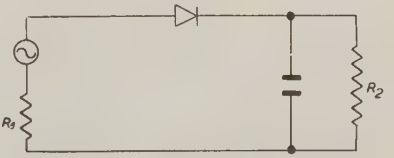


Fig. 15

([8]) See reference in footnote 6, equ. (17).

On the contrary, in the circuit of fig. 15, the output load produces an automatic bias in series with the rectifier, and a new analysis is necessary. The results are

$$A = 3{,}4 + 16{,}7\,\alpha \text{ db} \tag{9}$$

$$R_1 = 0{,}52\,\rho;\ R_2 = 1{,}41\,\rho \tag{10}$$

In the circuit of fig. 15, the total series impedance is lower for A C (R_1) than for D C ($R_1 + R_2$). The opposite situation arises in the circuit of fig. 16, but this is reversed by duality. Finally R_1 and R_2 in fig. 16 are (10) interchanged, and (9) applies.

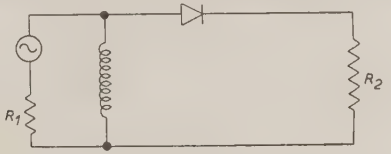


Fig. 16

To conclude this section, the circuit of fig. 17, which is subject to the objections of paragr. (*b*), will be analysed in full.

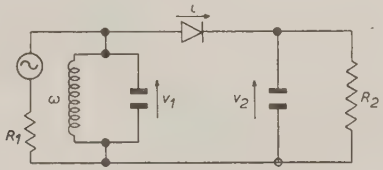


Fig. 17

With $x = \omega t$, the instantaneous voltages are

$$v_1 = \sqrt{2}\,V_1 \cos x\ ;\ v_2 = V_0$$

and the conduction period extends from $-\theta$ to θ with

$$\cos\theta = V_0/\sqrt{2}\,V_1$$

The fundamental of the current through the rectifier is given by

$$\sqrt{2}\,I_1 = \frac{2}{\pi r_s}\int_0^{\theta} (v_1 - v_2)\cos x\,dx + \frac{2}{\pi r_o}\int_{\theta}^{\pi} (v_1 - v_2)\cos x\,dx$$

which finally yields

$$I_1 = \frac{V_1}{r_o}\left[\frac{r_o - r_s}{\pi\, r_s}\left(\theta - \tfrac{1}{2}\sin 2\theta\right) + 1\right]$$

Similarly, the D C component is computed as

$$I_0 = \frac{V_0}{r_o}\left[\frac{r_o - r_s}{\pi r_s}(\tan\theta - \theta) - 1\right]$$

The load condition gives $V_0 = R_2 I_0$ and matching at the input requires $V_1 = R_1 I_1$, so that R_1 and R_2 are expressed in function of θ by the last two equations. The conversion coefficient is defined by $s^2 = I_0^2 R_2 / I_1^2 R_1$ which becomes a function of θ and of $\alpha^2 = r_s/r_o$. Expanding the result in θ (up to θ^5 in the trigonometric functions), and in α^2 to the first order, gives

$$s^2 = 1 - 2\theta^2/5 - 9\pi\alpha^2/2\theta^3$$

This is maximum for $\theta^5 = 135\pi\alpha^2/8$ and the resulting optimum values are

$$A = 14{,}2\ \alpha^{4/5}\ \text{db} \tag{11}$$

$$2R_1 = R_2 = 0{,}87\ r_s^{2/5}\ r_o^{3/5} \tag{12}$$

* * *

According to a theorem due to Ch. Page ([9]), the conversion loss of a passive circuit for the n-th harmonic cannot fall beyond

$$A = 20 \log n\ \text{db} \tag{13}$$

A simplified proof follows, applicable to rectifiers having an on-negative differential resistance dv/di. This is equivalent to $(dv/dt)/(di/dt) \geq 0$ or

$$(dv/dt)\,(di/dt) \geq 0 \tag{14}$$

Assuming Fourier expansions for v and i, differentiating, applying (14) and integrating over a period, one obtains, by orthogonality,

$$\Sigma\, n^2\, P_n \geq 0 \tag{15}$$

where P_n is the power of the n-th harmonic absorbed by the rectifier. If P_n is now taken as denoting the total n-th harmonic power summed over all the rectifiers contained in the network, inequality (15) keeps its form. If the only externally applied power

([9]) Ch. Page, «Frequency Conversion with Positive Nonlinear Resistors» *Journ. Res. Nat. Bur. Stand.* 56,4 p. 179, Apr. 1956.

is the fundamental P_1, all other terms in (15) are negative (representing generated powers), and the largest absolute value for P_n is reached by forcing other powers to vanish. The largest ratio $|P_n/P_1|$ is then $1/n^2$, which gives (13). The optimum circuit is ideally selective except for D C: the term P_0 is the only one not appearing in (15), and the remaining part $1 - 1/n^2$ of the power must be transformed into D C.

For an even harmonic, the optimum circuit is an extension of the one of fig. 8 but the output load has to be as in fig. 18, comprising a D C load R_0 and a load R_n for the wanted component ([10]).

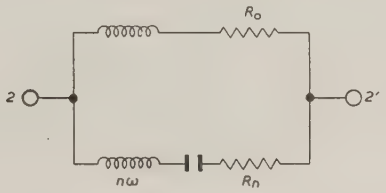


Fig. 18

The optimum values are

$$R_1 = \pi(n^2 - 1)\rho/4n; \quad R_n = 4n\rho/\pi(n^2 - 1)$$
$$R_0 = 2n\rho/\pi$$
$$A = 20 \log n + 13{,}6\,(n^2 - 1)\,\alpha/n \quad \text{db}$$

For odd harmonics, it is sufficient to use the circuit of fig. 5 (or its bridge equivalent), already incorporating D C loads, between a parallel tuned circuit at the input and a series tuned load R_n. The optimum values are

$$R_1 = \pi(n^2 - 1)\,\rho/4n\,\cos\pi/2n; \quad R_n = \rho^2/R_1$$
$$A = 20 \log n + 13{,}6\,(n^2 - 1)\,\alpha/n\,\cos\pi/2n \quad \text{db}$$
$$R_o = \frac{2\,\rho}{(2n/\pi)\cos\pi/2n - (n-1)\sin\pi/2n}$$
$$R'_o = \frac{(n-1)\,\rho}{2n^2 \sin\pi/2n}$$

([10]) For $n = 2$, the analysis sketched by W.A. Edson (*Vacuum Tube Oscillators*, Wiley, 1953, p. 343) yields the correct resistance ratio, but his statement that the circuit gives nearly 100% efficiency is inaccurate.

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 71, n° III, p. 172-177

Améliorations dans la détection des particules bêta par refroidissement du photomultiplicateur

PAR

J. DEUTSCH (*) et P. C. MACQ (**)
Centre de Physique Nucléaire de l'Université de Louvain, (Belgique)

A cooling device for photomultipliers is described; their response to anthracene scintillations is studied as well as their thermal noise in the range of temperature between —42°C and — 23°C. The temperature coefficient of the response is found to be —0.18 — 0.06%/°C. Consequently, in some cases, one might have to care for stabilising the temperature of detection systems. The minimum energy required for electrons to be detected by an anthracene — RCA 5819 system can be decreased by approximately 50 Kev if the photomultiplier is cooled down to about —40°C.

La spectroscopie nucléaire est souvent acculée à employer les techniques de coïncidences très rapides, ce qui nécessite l'utilisation des détecteurs à scintillation; cependant il devient alors malaisé de détecter les particules bêta de basse énergie, car les impulsions qu'elles provoquent dans le photomultiplicateur sont masquées par le bruit de fond thermique de celui-ci. Plusieurs chercheurs ont constaté toutefois que le bruit de fond des photomultiplicateurs décroît avec la température [1], [2], [3], et d'autres [4] ont même utilisé ce procédé pour augmenter et stabiliser l'efficience du système de détection. On a également signalé un accroissement de sensibilité des phototubes aux scintillations de divers cristaux grâce à un abaissement de la température [3], [5]. Les deux effets se renforcent, et il semble donc tout indiqué de refroidir les photomultiplicateurs quand on doit détecter des particules bêta de basse énergie. Pour préciser cet avantage nous avons mesuré l'effet du refroidissement du photomultiplicateur sur l'efficience du système de détection des particules bêta dans le domaine de température de — 42 à + 23 °C.

(*) Chercheur à l'Inst. Interuniv. des Sc. Nucl., Belgique.
(**) Actuellement au Radiation Laboratory, Univ. of California Berkeley, Calif.

Le dispositif expérimental est schématisé à la figure 1: les lectrons de conversion K d'une source de Cs^{137} sont focalisés par un spectrographe bêta du type « lentille mince » sur un cristal d'anthracène de 3 mm d'épaisseur; les scintillations sont acheminées par un guide de lumière en lucite de 230 mm de long vers un photomultiplicateur RCA 5819. Les contacts optiques sont assurés par un fluide de silicone SI 200 de 100.000 cst dont l'invariance en transmission pour des variations de température a été contrôlé visuellement. Le photomultiplicateur est refroidi par un manchon

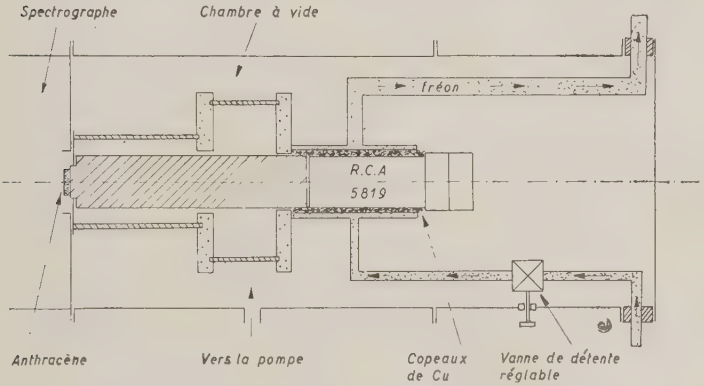


Fig. 1

inséré dans le circuit d'une machine frigorifique commerciale à fréon, le contact thermique étant assuré par un remplissage de copeaux de cuivre ; la température est contrôlée par une vanne de détente réglable; on la mesure à l'aide d'un thermocouple proche de la photocathode. La partie refroidie se trouve à l'intérieur d'une chambre à vide, l'isolement thermique est donc assuré par le vide, les joints en plexiglass et le guide en lucite.

Nous avons analysé les impulsions du photomultiplicateur par un analyseur de hauteur d'impulsion à un canal du type Atomic 510, pour des valeurs de la tension du phototube de 700, 800, et 900 volts entre — 42 et + 23 °C.

Nous représentons à la figure 2 la variation caractéristique de la réponse du photomultiplicateur pour les deux températures extrêmes.

Pour tracer la figure 3, nous avons pris la hauteur des impulsions de Cs^{137} au maximum des courbes de la figure 2; pour le bruit de fond, nous avons choisi un taux de comptage arbitraire et nous avons déterminé la hauteur d'impulsion correspondante sur des courbes du genre de celles de la figure 2. Les résultats pour

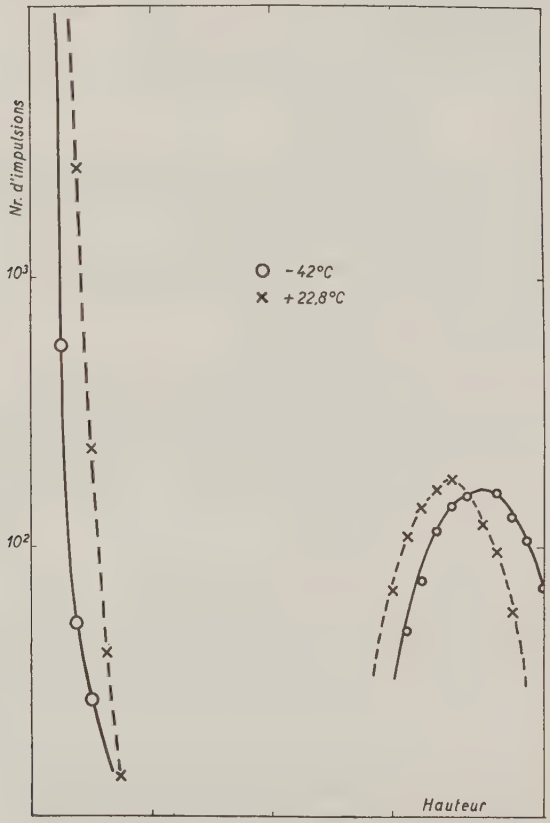


Fig. 2

diverses températures et pour trois valeurs de la haute tension sont représentés à la figure 3, l'échelle des ordonnées étant différente pour les trois valeurs de la haute tension. La réponse du photomultiplicateur varie presque linéairement avec la température;

on détermine ainsi le coefficient de température moyen : — 0.18 ± 0.06 %/°C. On constate en outre que la forme générale des courbes obtenues est la même pour les trois valeurs de la haute tension.

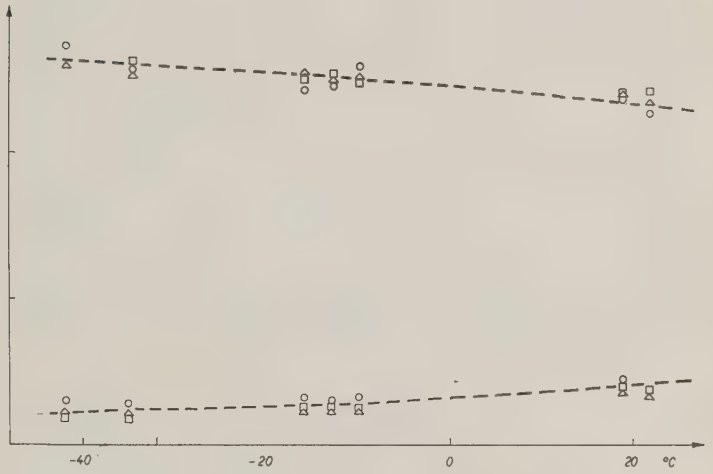


Fig. 3

o 700 V. Δ 800 V. ⌑ 900 V.

Nous voyons sur la figure 3 qu'en abaissant la température du photomultiplicateur, les courbes représentant la hauteur du signal et la hauteur du bruit de fond s'écartent l'une de l'autre, et donc que l'énergie des particules bêta tout juste détectables diminue avec la température.

En convertissant les mesures en énergie minimum détectable, nous obtenons la figure 4. Remarquons toutefois que seule la forme générale des courbes de la figure 4 a un sens général, les valeurs absolues portées en ordonnée pouvant légèrement varier d'un phototube à l'autre.

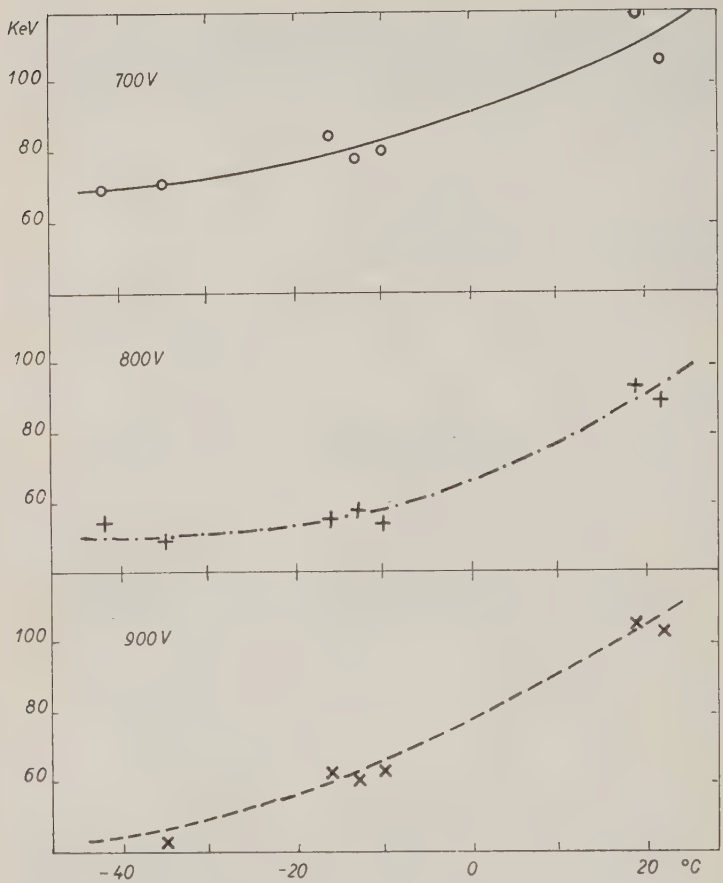


Fig. 4

Nous pouvons donc tirer les conclusions suivantes de nos mesures :

1. La valeur du coefficient de température que nous avons obtenue concorde avec les résultats de Ball et al. [3]) entre 5 et 50° C. L'efficience plus grande des phototubes refroidis peut être expliquée en supposant qu'aux longeurs d'onde des scintillations de l'anthracène et aux tensions appliquées, l'extraction des électrons

de la photocathode et des dynodes s'effectue surtout par un effet de volume. A basse température le libre parcours moyen des électrons étant plus grand, leur extraction se trouve facilitée [6]).

2. L'effet des variations de température sur le photomultiplicateur n'est pas nécessairement négligeable : une variation de 1° C correspond à un changement d'environ 0.1 volt dans la haute tension. Si on admet donc une fluctuation de température de plusieurs degrés, il est superflu d'exiger une stabilité de la haute tension supérieure à $1^0/_{00}$.

3. Des techniques de refroidissement relativement faciles permettent de reculer d'environ 50 Kev les limites d'applicabilité des détecteurs à scintillation pour rayons bêta.

M. le Professeur Marc de Hemptinne a bien voulu nous montrer l'intérêt qu'il portait à ce travail; nous avons eu des conversations fructueuses avec M. J. Vervier et M. A. Meessen; ce dernier nous a d'ailleurs communiqué ses résultats avant qu'ils soient publiés. Nous tenons à leur exprimer nos plus vifs remerciements.

([1]) D. Blanc et al. *J. Phys. Rad.* **13**, 567 (1952).
([2]) F. Boeschoten et al. *Physica* **20**, 139 (1954).
([3]) W. B. Ball et al. *Nucl. Instr.* **1**, 71 (1957).
([4]) F. T. Porter et al. *Phys. Rev.* **103**, 921 (1956).
([5]) F. E. Kinnard. *Nucleonics* **15**, 4-92 (1957, avril).
([6]) A. Meessen, à paraître dans le *Journ. Phys. Rad.*

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 71, n° III, p. 178-183

Remarques sur le terme de perturbation de la résonance Fermi

PAR

CHARLES-P. COURTOY
Facultés Notre-Dame de la Paix, Namur

RÉSUMÉ

Le terme complet de perturbation entre les niveaux (v_1, v_2, l, v_3) et $(v_1 - 1, v_2 + 2, l, v_3)$ de certaines molécules triatomiques est proposé sous la forme suivante :

$W'_{v_1 v_2 l v_3} = -[W_0 - \lambda_1(v_1 + \frac{1}{2}) - \lambda_2(v_2 + 1) - \lambda_3(v_3 + \frac{1}{2})]\ 1/2\ [(v_2+2)^2 - l^2]^{\frac{1}{2}}\ v_1^{\frac{1}{2}}$

avec v_1 v_2 et v_3 les nombres quantiques de vibration et l le nombre quantique de moment angulaire de vibration.

Pour la détermination du terme $W'_{v_1 v_2 v_3}$ on peut utiliser la relation simple :

$$\frac{W_1 - W_2}{W_1^0 - W_2^0} = \frac{B_1^0 - B_2^0}{B_1 - B_2}$$

où W_1 et W_2 sont les niveaux d'énergie perturbés, W_1^0 et W_2^0 les niveaux d'énergie non perturbés, B_1 et B_2 les constantes de rotation perturbées, et B_1^0 et B_2^0 les constantes de rotation non perturbées. L'utilisation de cette relation est discutée.

Dans cette note nous voudrions examiner deux points. Le premier concerne l'interprétation de la formule donnant le terme de perturbation en résonance Fermi, pour tâcher de préciser ce qui dans ce terme doit correspondre au terme K_{122} de la fonction potentielle. Le second, d'ordre pratique, a pour objet la détermination des termes de perturbation en partant des résultats expérimentaux.

On sait que, lorsque deux niveaux d'énergie de vibration ont la même symétrie et environ la même énergie, ils entrent en résonance. Ce phénomène est habituellement appelé résonance Fermi, pour rappeler sa découverte (1), ou parfois de manière plus fonctionnelle, résonance anharmonique du premier ordre (2).

Dans un certain nombre de molécules triatomiques (CO_2, N_2O,...) ce phénomène intervient entre les niveaux ayant les

nombres quantiques (v_1, v_2, l, v_3) et $(v_1 - 1,\ v_2 + 2,\ l,\ v_3)$ où v_1, v_2, v_3 sont les nombres quantiques de vibration et l le nombre quantique de moment angulaire de vibration. Le terme de perturbation est alors directement lié au coefficient K_{122} (*a*) du terme en $q_1 (q_{21}^2 + q_{22}^2)$ de la fonction potentielle en coordonnées normales sans dimension.

Il dépend des nombres quantiques v_1, v_2, et l et en première approximation on peut utiliser la formule suivante (v.p. ex. ref. 3 ou 4) :

$$(1)\quad W' = -K_{122} \frac{1}{2\sqrt{2}} [(v_2 + 2)^2 - l^2]^{1/2} v_1^{1/2}$$

quand ω_2 est deux fois dégénéré comme c'est le cas ici.

En 1952, Taylor Benedict et Strong ([5]) ont indiqué qu'il devait y avoir une autre dépendance des nombres quantiques v_1, v_2, et v_3 et ils ont proposé une formule assez compliquée.

Reprenant la théorie de cet effet, Amat et Goldsmith ([6]) ont proposé une formule plus simple qui introduit dans la formule (1) un facteur supplémentaire :

$$(1 - \beta'_o - \beta'_1 v_1 - \beta'_2 v_2 - \beta'_l l - \beta'_3 v_3)$$

C'est cette formule que nous avons adoptée dans notre travail sur le CO_2 ([7]), mais en la mettant sous une forme légèrement différente :

$$(2)\quad W' = -[W_o - \lambda_1 v_1 - \lambda_2 v_2 - \lambda_l l - \lambda_3 v_3)\, 1/2\, [(v_2 + 2)^2 - l^2]^{1/2} v_1^{1/2}\ (b)$$

Le terme W_o utilisé ici, à la suite de Herzberg ([8]) vaut, en première approximation du moins, $K_{122}/\sqrt{2}$. Cette formule rend très bien compte des résultats expérimentaux.

Pour le $^{12}CO_2$ et le $^{13}CO_2$ ([9]) les constantes λ_1, λ_2, et λ_3 sont relativement faibles (de l'ordre du pourcent), tandis que pour les deux molécules étudiées λ_l est nul ou très petit. Le terme entre parenthèse devient alors :

$$(3)\qquad W_o - \lambda_1 v_1 - \lambda_2 v_2 - \lambda_3 v_3$$

très semblable aux expressions correspondantes, p. ex. :

$$(4)\qquad B_v = B_o - \alpha_1 v_1 - \alpha_2 v_2 - \alpha_3 v_3$$

(*a*) Ce terme correspond à la constante *b* utilisée par certains auteurs.
(*b*) Dans notre article sur le $^{12}CO_2$ (réf. 7 p. 681 formule 3) le signe au début a été omis par erreur. Ce signe du terme de perturbation n'a pas d'influence dans le développement du calcul de la résonance car ce terme intervient toujours au carré.

et il semble d'ailleurs qu'il résulte de phénomènes analogues, et en particulier de l'anharmonicité de la molécule.

Comme dans le cas des constantes de rotation, l'expression (3) doit alors pouvoir s'écrire :

$$W_e - \lambda_1(v_1 + 1/2) - \lambda_2(v_2 + 1) - \lambda_3(v_3 + 1/2)$$

et le terme général de perturbation devient :

$$W' = -[W_e - \lambda_1(v_1+1/2) - \lambda_2(v_2+1) - \lambda_3(v_3+1/2)]\, 1/2\, [(v_2+2)^2 - l^2]^{1/2}\, v_1^{1/2}$$

et il nous semble que, dans ce cas, le terme $K_{122}/\sqrt{2}$ ne correspond plus à W_o mais à $W_e = W_o + 1/2\,(\lambda_1 + 2\lambda_2 + \lambda_3)$.

Pour la molécule $^{12}CO_2$, la valeur expérimentale obtenue pour K_{122} en partant du terme de perturbation ne serait plus 72,55 mais 73,78. Cette dernière valeur est en excellent accord avec la valeur 73,76 calculée par Pliva ([10]) en partant des constantes vibrationnelles de cette molécule.

L'accord semble donc réalisé; mais ici, cependant, se présente une difficulté, car il semble bien que lors de la substitution $^{12}CO_2$ $^{13}CO_2$ le rapport isotopique des constantes K_{122} doit être le même que pour ω_2 ou ω_3 soit

$$\frac{K^*_{122}}{K_{122}} = \frac{\omega^*_2}{\omega_2} = \frac{\omega^*_3}{\omega^3} \qquad (a)$$

et la différence doit donc être d'environ 3 %. Or la différence entre les valeurs obtenues expérimentalement pour les termes W_o ou W_e est presque de 10 % ([9]) alors que les rapports isotopiques sont parfaitement vérifiés pour toutes les autres constantes. Dans ce cas la relation indiquée ci-dessus entre W_e et K_{122} ne serait pas vérifiée pour la molécule $^{13}CO_2$ et peut-être la coïncidence indiquée ci-dessus pour $^{12}CO_2$ est-elle fortuite.

Le problème pratique de la détermination des constantes de perturbation en partant des résultats expérimentaux est assez délicat.

Dans le cas des diades (groupes de deux niveaux d'énergie en résonance) on dispose d'une première formule relativement simple (v. p. ex. ref. 8) :

$$(7) \qquad (W_1 - W_2)^2 = (W_1^0 - W_2^0)^2 + 4W'^2$$

(*a*) Nous devons à J. Pliva et à G. Amat le rapport isotopique entre les constantes K_{122}.

où W_1 et W_2 sont les niveaux d'énergie de vibration perturbés avec W_1^0 et W_2^0 les niveaux non perturbés correspondants.

La première différence peut en général être déterminée facilement, mais il est souvent difficile d'obtenir une bonne valeur expérimentale pour la différence entre les niveaux non perturbés.

Nielsen et Rao ([11]) et ([12]) ont proposé d'utiliser les constantes de rotation pour déterminer cette différence. On sait en effet depuis longtemps qu'il existe une relation entre les niveaux de vibration et les constantes de rotation, et dans le cas qui nous intéresse elle peut se mettre sous la forme très simple suivante, que nous n'avons jamais vue proposée de cette manière :

$$\frac{W_1 - W_2}{W_1^0 - W_2^0} = \frac{B_1^0 - B_2^0}{B_1 - B_2} \tag{8}$$

où B_1 et B_2 sont les constantes de rotation perturbées avec B_1^0, B_2^0 les constantes non perturbées.

Il est de nouveau assez facile de déterminer avec une bonne précision la différence entre les valeurs perturbées $B_1 - B_2$, ce qui établit une relation simple entre $W_1^0 - W_2^0$ et $B_1^0 - B_2^0$. Si la seconde différence peut être obtenue, on peut donc en déduire la première.

Remarquons cependant que la différence $B_1 - B_2$ sera d'autant plus petite que la résonance est plus forte. Dans ce cas, une petite erreur absolue deviendra relativement assez importante. Ce sera en particulier le cas pour la molécule $^{12}CO_2$, surtout pour les niveaux (100,02^{0}0) où la valeur obtenue par Rossman, France, Rao et Nielsen ([13]) n'est que $-27{,}5\ 10^{-5}\ cm^{-1}$. La valeur correspondante obtenue par Stoicheff dans l'analyse de ces bandes en Raman ([14]) est — 22 et la différence entre ces deux valeurs est de 20%.

Reste à déterminer $B_1^0 - B_2^0$. La somme des valeurs non perturbées peut toujours être obtenue, car elle n'est pas perturbée par la résonance. Le problème consiste donc à déterminer une des deux constantes, en général B_2^0 correspondant p. ex. au niveau 02^{0}0.

En ce qui concerne B_2^0, si on s'en tient aux termes du premier degré dans la formule ([4]), il suffit de connaître α_2. Celui-ci peut être connu de deux manières. La première repose sur l'analyse des différences secondes lors des transitions $\Pi - \Pi$ partant du niveau 01^{1}0. On obtient alors α_2 par la différence $B_{000} - B_{010}$ et cette différence entre deux valeurs absolues indépendantes est

difficilement très précise. La seconde manière utilise l'analyse des branches P et R de la bande ν_2. On trouve ainsi une des composantes du dédoublement *l*. Si on connaît la constante *q* du dédoublement *l*, on peut alors obtenir α_2.

Dans le cas du N_2O, la situation est très favorable, du moins pour la diade (100,02^{0}0), ce qui est très important pour la détermination de l'ensemble des constantes moléculaires. La facilité vient ici, du fait que la constante q_{010} a été déterminée avec grande précision par la méthode des ondes centimétriques. Il ne peut en être de même pour le CO_2 et dans ce cas, α_2 ne peut donc être déterminé directement avec précision.

Il faut de plus remarquer que, même dans le cas privilégié N_2O envisagé ci-dessus, les termes du second degré ont été négligés dans la formule (4), ce qui risque d'introduire une légère erreur (égale à $2\gamma_{22}$ et probablement très faible) sur la différence $B_1^0 - B_2^0$. Cette simplification devient plus grave pour les autres diades, car les autres termes du second degré γ_{13} γ_{23} interviennent pour les diades ($10^0\nu_3$, $02^0\nu_3$), et de plus le terme γ_{12} pour les diades ($11^1\nu_3$, $03^1\nu_3$) ou ($12^2\nu_3$, $04^2\nu_3$). L'erreur ici est certainement de plusieurs unités en $10^{-5}\,cm^{-1}$ et augmente avec ν_2 et ν_3.

Il faudra donc voir chaque fois la précision que l'on peut obtenir avec cette manière de calculer. Ce procédé est certainement très commode et permettra souvent d'obtenir une valeur assez approchée, ce qui sera un premier résultat et pourra faciliter les recherches ultérieures.

Dans notre étude sur le CO_2 (7 et 9) nous avons essayé des calculs analogues; mais pour les raisons indiquées plus haut ils étaient peu précis. Cependant pour le choix de la différence fondamentale $W_1^0 - W_2^0$ des niveaux (100,02^{0}0) nous en avons tenu compte parallèlement à l'examen de l'ensemble des niveaux de vibration. La précision sur les constantes d'interaction n'a cependant pu être obtenue qu'en utilisant les formules complètes et en procédant avec quelques tâtonnements en cherchant à retrouver l'ensemble des niveaux de vibration perturbés avec leur constante de rotation.

Ce sont alors les groupes de 3 ou 4 niveaux en résonance qui sont particulièrement critiques. Les niveaux d'énergie de vibration perturbés s'obtiennent par les formules générales de cette forme :

$$\begin{vmatrix} W_1^0 - W & W'_{12} & 0 & 0 \\ W'_{12} & W_2^0 - W & W'_{23} & 0 \\ 0 & W'_{23} & W_3^0 - W & W'_{34} \\ 0 & 0 & W'_{34} & W_4^0 - W \end{vmatrix} = 0$$

où W'_{ij} et le terme de perturbation correspondant aux niveaux en résonance W_i et W_j.

L'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est très satisfaisant, ce qui semble le meilleur critère pour le choix des constantes. De même dans l'étude sur le $^{13}CO_2$ (9), l'accord est de nouveau très bon. Nous avons pu retrouver tous les niveaux de vibration expérimentaux de ces groupes de deux, trois ou quatre niveaux en résonance (24 niveaux d'énergie) avec une erreur maximum de 0,11 cm^{-1}.

Remarquons en terminant que la formule (8) peut être utilisée en sens inverse pour obtenir les valeurs $B_1^0 - B_2^0$ si on connaît plus facilement les différences $W_1^0 - W_2^0$, ce qui semble le cas pour $^{13}CO_2$.

Nous tenons à remercier les Drs Stoicheff et Pliva pour la communication de résultats non encore publiés, ainsi que les Drs Herzberg et Amat pour leurs remarques et suggestions.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Fermi *Zs. f. Phys.* 71 251, 1957.
(2) G. Amat, *Cahiers de physique*, n° 77, 25, 1957.
(3) J. de Heer et H. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.* 20, 101, 1952.
(4) G. Amat, M. Goldsmith et H.H. Nielsen, *J. Chem. Phys.* 24, 44, 1956.
(5) J.H. Taylor, W.S. Benedict et J. Strong, *J. Chem. Phys.* 20, 1884, 1952.
(6) G. Amat et M. Goldsmith, *J. Chem. Phys.* 23, 1171, 1955.
(7) C. P. Courtoy, *Can. J. Phys.* 35, 608, 1957.
(8) G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand N. Y. 1945.
(9) C. P. Courtoy, à paraître.
(10) J. Pliva, *Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie* (à paraître).
(11) H. H. Nielsen et K. N. Rao, *J. Chemin. Phys.* 25, 1078, 1956.
(12) K. N. Rao et H. H. Nielsen, *Can. J. Phys.* 34, 1147 1956.
(13) K. Rossman, W. L. France, K. N. Rao et H. H. Nielsen, *J. Chem. Phys.* 24, 1007, 1956.
(14) E. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* (à paraître).

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 71, n° III, p. 184-188

Spectres de rotation pure des bromures de vinyle

PAR

P. GOEDERTIER et K. L. LEE

Sommaire

Les fréquences de rotation pure correspondant aux transitions $2 \rightarrow 3$ sont données pour $CH_2=CHBr$; $CH_2=CDBr$; $CD_2=CHBr$ et $CD_2=CDBr$ avec une précision plus grande qu'elles ne le furent précédemment. Les auteurs discutent les écarts entre valeurs observées et calculées à partir des dimensions communément acceptées.

Dans le cadre d'une étude générale sur la structure moléculaire des Bromures de Vinyle, nous avons repris quelques mesures de fréquences de rotation pure $2 \rightarrow 3$ des bromures lourds sur la base d'un standard de fréquence, contrôlé par un oscillateur à quartz stabilisé et thermostatisé avec une précision actuelle de $1/10^6$, soit 200 fois meilleure que celle des données publiées lors de la session précédente [1].

Le calcul des fréquences, fait sur la base des dimensions moléculaires préconisées par Rahman [2], et déduites des constantes rotationnelles effectives mesurées par C. D. Cornwell sur le bromure léger [3], accusent un certain écart sur nos mesures. Dans le cas du $CH_2=CDBr$, et $CD_2=CHBr$, le spectre observé possède une structure si différente du spectre calculé que nous n'avons, jusqu'à présent, pas pu établir une attribution satisfaisante. Dans le cas du $CD_2=CDBr$, l'écart, moins sérieux, ne dépasse guère 10 Mc, et l'analyse de la structure fine due au couplage du moment quadrupolaire du Brome, nous a permis d'identifier la plupart des raies observées.

Ceci paraît d'ailleurs assez normal, la molécule lourde ressemblant plus à la molécule légère que les autres isomères. Nous nous

(1) P. Goedertier, K. L. Lee, *Ann. Soc. Scient. Bruxelles*, **71** (1957) 128-133.
(2) C. Manneback, A. Rahman, *Ann. Soc. Scient. Bruxelles*, **67** (1953) 28-67.
(3) C. D. Cornwell, *Jo. Chem. Phys.*, **18**, 1118 (1950).

TABLE I

$CH_2=CDBr^{79}$ et $CH_2=CDBr^{81}$

Résultats observés

Fréquence Mc/*s* (intensité)

24,146.7 (m)
24,139.90 (m)
24,103.39 (s)
24,093.1 (s)
24,074.4 (w)
24,063.2 (s)
24,052.8 (ww)
24,044 (m)
23,947.5
23,942.9 (s)
23,937.1
23,924.35 (w)
23,917.74 (s)
23,860.89 (w)
23,637.19 (ww)
23,624.43 (ww)
23,619.24 (m^{++})
23,546.5
23,534.12 (m)
23,527.17 (m)
23,511.53 (m)
23,499.37 (m)
23,480.0 (w)
23,468.0 (w)
23,409.5 (m)
23,399.22 (m)
23,381.60 (m)
23,378
23,368.5 (s)
23,339.0 (w)
23,067.54 (m)
23,004.6
23,003.0 (s^{++})
22,973.0 (s^{++})
22,942.0 (w)
22,908.0 (w)
22,872.0 (s)
22,870.6 (s^{++})
22,845.3 (s^{++})
22,010,5
21,989.0

$CD_2=CHBr^{79}$ et $CD_2=CHBr^{81}$

Résultats observés

Fréquence Mc/*s* (intensité)

21,950 (w)
21,897.85 (m)
21,887.5 (ww)
21,884.7 (w)
21,869.5 (m)
21,861.0 (ww)
21,764.3 (ww)
21,740.6 (w)
21,340.0 (w)
21,316.4 (m)
21,305.1 (www)
21,300.0 $\pm$ 0.5 (ww)
21,285.9 (ww)
21,258.5
21,242.6 (ww)
21,038.6 (m)
21,010.1 (s)
20,916.2 (m)
20,914.7 (m)
20,890.8 (s)

$CD_2=CDBr^{79}$ et $CD_2=CDBr^{81}$

Fréquence Mc/*s* (intensité)

21,567.3 (m)
21,538.6 (m)
21,433.0 (m)
21,408.4 (m)
21,055.7 (m)
21,026.5 (s)
21,012.47 (w)
20,926.1 (m)
20,911.19 (w)
20,901.6 (s)
20,885.52 (w)
20,555.61 (w)
20,554.03 (m)
20,536.65 (ww)
20,535.86 (ww)
20,518.5 (s)
20,505.83 (w)
20,403.09 (w)

sommes dès lors concentrés sur l'explication de cette molécule lourde, cherchant à déterminer les modifications qu'il y aurait lieu d'apporter aux constantes rotationnelles et éventuellement aux dimensions moléculaires adoptées par Rahman.

Sans vouloir l'exclure définitivement, nous pensons pouvoir écarter des effets de distorsion centrifuge comme cause majeure de l'écart observé. Les calculs que nous avons effectués en admettant certaines simplifications irrémédiables, pour le cas du bromure léger, mènent à des coefficients de distorsion :

$$D_J \approx 0.0835 \text{ Kc}; \quad D_{JK} \approx 0$$

Ce qui ne déplace les raies $J = 2 \rightarrow 3$ que d'environ 8 Kc, soit d'une valeur insensible à l'observation.

On songe alors à modifier les distances moléculaires et en particulier la distance CD.

Dans la Table II, nous avons représenté, vis-à-vis des fréquences observées, celles obtenues par le calcul, en adoptant pour CD :

1. la valeur 1.07 Å, valeur de Rahman;

2. la valeur 1.06679 Å (en raccourcissant 0,3 % la valeur de Rahman.

3. la valeur 1.072675 Å (en allongeant 0,25 % la valeur de Rahman).

On voit immédiatement que les valeurs de Rahman accusent un écart entre expérience et valeurs calculées allant de —10 Mc à —5 Mc, qu'un allongement de 0.25 % porte cet écart de —17 Mc à —13 Mc, alors qu'un raccourcissement de 0.3 % le porte de —4 Mc à +3 Mc, de sorte qu'il paraît impossible de trouver un accord entre l'observation et le calcul valant pour toute la gamme observée, par une simple adaptation de la distance CD.

On peut approcher le problème d'une autre façon, en calculant les constantes rotationnelles effectives à partir des fréquences observées.

La molécule étant plane, deux transitions indépendantes dont l'assignation est connue, permettent de déterminer les constantes rotationnelles expérimentales. Nous avons représenté ces valeurs par A, B et C, elles sont portées dans la Table II, vis-à-vis des valeurs de Rahman, et de celles obtenues, soit en allongeant soit en diminuant la distance CD.

La comparaison de ces valeurs montre immédiatement pourquoi il n'est pas possible d'ajuster la distance CD; le paramètre encore

TABLE II

$CD_2 = CDBr^{79}$ et $CD_2 = CDBr^{81}$

Valeurs observées			Valeurs calculées		
Transition	Structure hyperfine Mc/s	Fréquence (intensité) Mc/s	(1) Rahman Fréq. (int./rel.) CD − CH Rahman Mc/s	(2) (1 + .25%) CH Rahman Fréq. (int./rel.) Mc/s	(3) (1 — .3%) CH Rahman Fréq. (int./rel.) Mc/s
J = 2 → 3					
11-12^{79}	17.1	21,567.3 (m)	21,556.54 (68)	21,550.74 (68)	21,563.49 (68)
11-12^{79}	—12.84	21,538.6 (m)	21,526.6 (100)	21,520.8 (100)	21,533.55 (100)
11-12^{81}	14.24	21,433.0 (m)	21,421.47 (68.6)	21,415.72 (68.6)	21,428.34 (68.6)
11-12^{81}	—10.69	21,408.4 (m)	21,396.53 (100)	21,390.79 (100)	21,403.41 (100)
02-03^{79}	23.95	21,055.7 (m)	21,049 (72.8)	21,042.79 (72.8)	21,057.46 (72.8)
02-03^{79}	— 5.7	21,026.5 (s)	21,019.81 (168)	21,013.13 (168.6)	21,027.81 (168.6)
20-21^{79}	—39.92	21,012.47 (w)	21,006.28 (100)	20,999.72 (100)	21,014.14 (100)
02-03^{81}	19.95	20,926.1 (m)	20,919.38 (72.8)	20,912.8 (72.8)	20,927.3 (72.8)
02-03^{81}	— 4.7	20,901.6 (s)	20,894.69 (168.6)	20,888.1 (168.6)	20,902.6 (168.6)
12-13^{79}	17.10	20,555.61 (w)	20,546.14 (68.6)	20,539 (68.6)	20,555.1 (68.6)
12-13^{79}	—12.84	20,518.5 (s)	20,516.2 (100)	20,508.7 (100)	20,525.14 (100)
12-13^{81}	—10.69	20,403.09 (w)	20,397.98 (100)	20,390.6 (100)	20,406.84 (100)
Br^{79}	A = 36128.19 Mc		36411.28 Mc	36328.39 Mc	36511.05 Mc
	B = 3676.93 Mc		3674.38 Mc	3673.55 Mc	3675.37 Mc
	C = 3337.26 Mc		3337.57 Mc	3336.19 Mc	3339.23 Mc
Br^{81}	A = 36062.24 Mc		36403.52 Mc	36320.66 Mc	36503.44 Mc
	B = 3654.2 Mc		3651.35 Mc	3650.53 Mc	3652.33 Mc
	C = 3317.98 Mc		3318.5 Mc	3317.13 Mc	3320.13 Mc

inconnu à modifier ou à introduire doit être tel que la part d'influence qu'il exerce sur B par rapport au C est plus importante que ne peut le faire un simple modification de la distance CD.

Ceci nous indique la voie à suivre dans la poursuite de ce travail.

Laboratoire de Physique Moléculaire
et Nucléaire de l'Université de Louvain

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 71, n° III, p. 189-203

Étude théorique de la création de paires dans le champ d'un électron

PAR

Jacques REYNTJENS

Sommaire

On reprend le calcul de la section efficace de ce phénomène, au moyen de la méthode de perturbation de Feynman et Dyson; cette méthode permet d'écrire les différents éléments de matrice qui entrent dans l'expression de la section efficace, avec moins de peine que les méthodes anciennes. L'auteur a pu calculer ainsi tous les termes de la section différentielle, et il a pu intégrer celle-ci, pour obtenir la section efficace, dans plusieurs hypothèses. Il trouve pour la section efficace une valeur qui se rapproche de celle trouvée par Votruba au voisinage du seuil, et de celle trouvée par Borsellino pour de hautes énergies, l'un des électrons étant supposé lent.

Cette étude nous a été proposée par le Professeur Heitler, dans le but de vérifier les résultats obtenus par différents physiciens parmi lesquels nous citons : Borsellino, Watson et Votruba.

Le phénomène de la création de paires dans le champ d'un d'un électron se distingue de celui de la création de paires dans le champ d'un noyau, tel que l'a étudié Heitler, par les points suivants :

1° L'énergie minimum du photon incident nécessaire à l'apparition de ce phénomène est de 4μ (μ étant l'énergie au repos de l'électron) pour la formation de triplets, contre 2μ pour la création de paires.

2° Etant donné la faible masse de l'électron, il n'est plus possible de négliger l'énergie de recul.

3° Ce problème, à l'opposé de ce qui se passe dans le champ d'un noyau, se complique par la présence de phénomènes d'échange.

Caractérisons brièvement les travaux des auteurs qui se sont occupés de ce problème.

Borsellino (*Rev. Nac. di Tucuman* : A 6,7/1947) a calculé la section efficace de ce problème. Son travail nous paraît doublement incomplet, du point de vue purement théorique, en ce qu'il néglige :

1° Les phénomènes d'échange dus à l'impossibilité de distinguer les deux électrons après la création de paires.

2° Certains éléments de matrice qui doivent décrire la transition. A côté de la création de la paire suivie du recul de l'électron dans le champ duquel se produit la paire, on doit aussi envisager le recul de l'électron suivi de la création de la paire.

Traduites dans le langage des diagrammes de Feynman, ces deux lacunes du calcul de Borsellino, signifient que cet auteur n'a tenu compte que de deux des huit diagrammes.

Watson (*Phys. Rev.* 72/1947/1060) a tenu compte des phénomènes d'échange et de recul. Il n'a calculé la section efficace que pour un cas particulier. Il suppose grande l'énergie du photon incident et les vitesses des corpuscules de la paire créée (cas extrême relativiste). La formule proposée par cet auteur semble contenir une erreur numérique, qui rend la section efficace deux fois trop grande. (L'erreur semble s'être introduite lors de la sommation sur les états de spin).

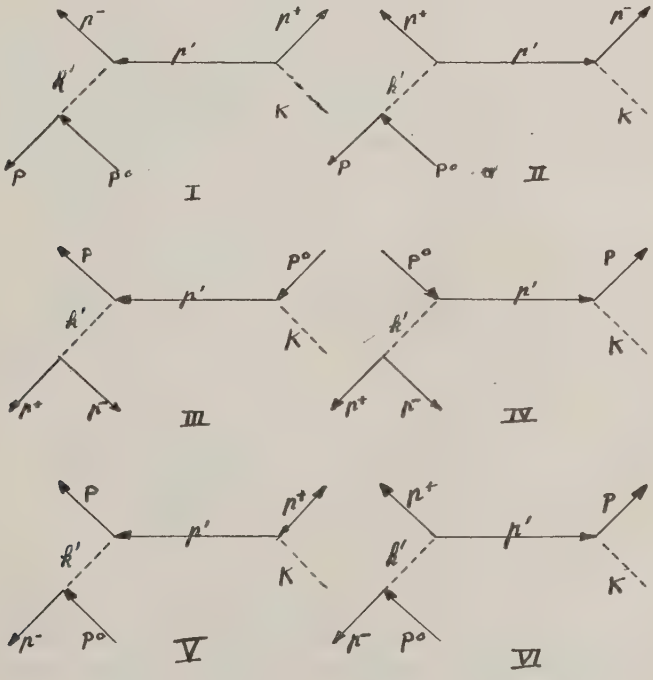
Votruba (*Bull. int. Acad. tchèque des sciences*, 49/1948/4) a tenu compte des phénomènes d'échange et de recul. Il a calculé la section efficace pour plusieurs cas particuliers (grande énergie du photon et trois corpuscules rapides, ou grande énergie du photon et deux corpuscules rapides, ou énergie du photon voisine du seuil). Les résultats diffèrent des résultats trouvés par Borsellino et Watson. Le résultat d'un calcul analogue de Joseph est cité dans l'ouvrage de Jauch et Rohrlich.

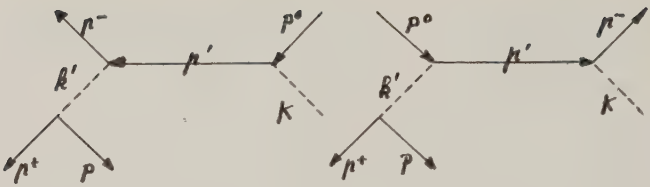
Tous les travaux précédents ont été obtenus à l'aide de la théorie ordinaire de la perturbation.

Nous avons repris ce problème en le traitant par la théorie de la perturbation, formulée par Feynman et Dyson. Nous avons traité la quantification du champ électromagnétique par la méthode de la métrique indéfinie de Bleuler et Gupta. Nous pouvons ainsi traiter les quatre composantes du potentiel vecteur de la même manière, et simplifier le calcul des éléments de matrice. Nous avons utilisé la méthode de la seconde quantification. Nous pouvons ainsi traiter le problème de plusieurs corpuscules dans l'espace ordinaire, et introduire les opérateurs de création et de destruction de corpuscules. Nous nous sommes inspiré des calculs de Bethe, dans lesquels cet auteur étudie la modification apportée à la

création de paires dans le champ d'un noyau, par l'écran autour de ce dernier. Nous avons modifié sa méthode d'intégration pour l'adapter au cas des petites déviations de corpuscules. Certains de nos calculs ressemblent à ceux de Votruba. Nous nous sommes borné à calculer les sections efficaces. Bien que la section différentielle pourrait nous donner des renseignements précis relatifs sur la distribution angulaire des corpuscules, de simples relations de conservation de quantité de mouvement et d'énergie nous donnent déjà d'importants renseignements dans ce domaine.

Suivant la théorie générale de perturbation, à l'aide des diagrammes de Feynman, nous obtenons pour le phénomène de création de paires dans le champ d'un électron les huit schémas suivants :





VII VIII

Les vecteurs qui figurent dans ces diagrammes sont les quadrivecteurs d'énergie et d'impulsion. K se rapporte au photon incident, P^0 et P se rapportent à l'état initial et à l'état final de l'électron dans le champ duquel se produit la paire; p^+ et p^- se rapportent aux corpuscules de la paire créée; p' et k' se rapportent à des électrons et à des photons virtuels.

Les calculs de Borsellino correspondent aux diagrammes I et II. Comme le suggèrent ces diagrammes, les quatre derniers représentent les phénomènes d'échange des quatre premiers.

En écrivant $K \quad \Sigma_i M_i$, où M_i représente la contribution à l'élément de matrice de chacun de ces diagrammes, nous obtenons la formule suivante :

$$K = \frac{1}{C^{te}} \left\{ A\lambda(k)\, \bar{u}(P)\, \bar{u}(p^-) \left\{ \begin{array}{ll} \dfrac{-\gamma^\nu}{(P_- - P)^2} & \dfrac{\gamma^\nu (\gamma K - \gamma p^+ + \mu)\, \gamma^\lambda}{2\,(1p^+)} \\ \dfrac{(P - P_o)^2}{-\gamma^\nu} & \dfrac{\gamma^\lambda (\gamma p^- - \gamma K + \mu)\, \gamma^\nu}{2\,(Kp^-)} \\ \dfrac{+\gamma^\nu}{(p^+ + p^-)^2} & \dfrac{\gamma^\nu (\gamma P^0 + \gamma K + \mu)\, \gamma^\lambda}{2\,(KPs)} \\ \dfrac{-\gamma^\nu}{(p^+ + p^-)^2} & \dfrac{\gamma^\nu (\gamma P - \gamma K + \mu)\, \gamma^\nu}{2\,(KP)} \end{array} \right\} U(P^0)\, U(p^+) \right.$$

$$\left. + \text{idem ou } P \rightleftarrows p^- \right.$$

A_λ représente une composante du potentiel vecteur du champ électromagnétique, γ^λ est une matrice de Dirac, $u(p)$ est un spineur relatif à un électron.

Nous supposerons dans la suite que l'électron dans le champ

duquel se produit la paire est initialement au repos : nous poserons que son énergie E_o vaut μ.

Dans le calcul de K^2, car c'est le carré de l'élément de matrice qui intervient dans la section différentielle, nous avons effectué la sommation sur les quatre directions de polarisation du photon, sur les directions de spin, dans l'état final, et nous avons pris la moyenne sur l'état initial par la méthode de la trace.

L'expression obtenue est très longue; aussi ne la reproduirons-nous pas ici.

C'est pour la même raison que nous n'avons cherché à obtenir la section efficace que pour quelques cas particuliers, où il est possible d'introduire des simplifications. Nous étudions les cas suivants :

1° Les trois corpuscules sont très rapides, l'énergie du photon étant très grande.

2° Deux des corpuscules sont très rapides, l'énergie du photon étant très grande.

3° Energie K du photon voisine du seuil; $K = 4\mu$.

A l'aide des relations d'impulsion et d'énergie, il est aisé de démontrer que seuls les cas 1 et 2 se produisent pour des photons de grande énergie. Nous avons donc considéré tous les cas extrêmes. Les simplifications dont nous avons parlé reposent sur la distinction entre corpuscules rapides ou lents, ce qui nous autorise à les traiter d'une manière relativiste ou non. Nous examinons ensuite, conformément à chacune de ces hypothèses et aux critères qui en résultent, chacun des termes figurant dans la section différentielle. Ceci permet de sélectionner ceux qui contribuent le plus à la section efficace.

Hypothèse 1 : Les trois corpuscules sont très rapides et l'énergie du photon est très grande

Cette hypothèse se traduit mathématiquement par les relations suivantes : $P \gg \mu$, $p^+ \gg \mu$, $p^- \gg \mu$ et $k \gg \mu$ où P, p^+, p^-, sont les impulsions de l'électron de recul et des électrons de la paire. Par les relations de conservation d'impulsion et d'énergie, il est aisé de démontrer que les angles de déviation des corpuscules par rapport à la direction du photon incident sont petits et au plus de l'ordre de $\sqrt{2\mu/k}$.

Les trois électrons formant le triplet sont donc projetés en avant. Si nous écrivons l'expression complète de la section efficace nous constatons que celle-ci est la somme de termes d'ordres de grandeur différents. Tous ces termes possèdent des dénominateurs de l'ordre de μk, à l'exception de ceux dont les dénominateurs sont de l'ordre $[\mu^2 + (p^+ p^-)]$ et $[\mu^2 + (Pp^+)]$. Lorsque (Pp^-) et $(p^+ p^-)$ sont petits par rapport à μ^2, ces derniers termes possèdent des dénominateurs de l'ordre μ^2, et prédominent par rapport aux premiers termes dont les dénominateurs sont de l'ordre de μk. En négligeant les termes dont les dénominateurs sont de l'ordre de μk, nous trouvons pour la section efficace :

$$\Phi = \frac{-e^4}{137\, k\, 4\pi^2} \int \cdots \int \frac{2 p^+ p^- \theta^+ \theta^- d\mathrm{E}^+ d\mathrm{E}^- \mathscr{E}\, \mathrm{E}^+ \mathrm{E}^- d\varphi'\, d\theta^+ d\theta}{\sqrt{4 p^{+2} p^{-2} \theta^{+2} \theta^{-2} - [2\mu(k - \mathrm{E}^+ - \mathrm{E}^-) - p^+(k - p^-)\theta^{+2} - p^-(k - p^+)\theta^{-2}]^2}}$$

$$\times [\mathrm{M}^2_{\mathrm{III}} + \mathrm{M}^2_{\mathrm{IV}} + 2\mathrm{M}_{\mathrm{III}}\, \mathrm{M}_{\mathrm{IV}} + \mathrm{M}^2_{\mathrm{VIII}} + \mathrm{M}^2_{\mathrm{VII}} + 2\mathrm{M}_{\mathrm{VII}}\, \mathrm{M}_{\mathrm{VIII}}] \quad (1)$$

Dans cette formule p^+ et p^- représentent les valeurs des impulsions des corpuscules de la paire créée, E^+ et E^-, les énergies de ces mêmes particules. $\mathscr{E}$ représente l'énergie de recul de l'électron. θ^+ et θ^- sont les angles de déviation des corpuscules de la paire, par rapport à la direction du photon incident. Les symboles $\mathrm{M}_{\mathrm{III}}$, M_{IV} ... désignent les éléments de matrice relatifs aux différents diagrammes de Feynman.

Dans la formule précédente nous avons conservé des termes dont les dénominateurs comportent l'un des facteurs $[\mu^2 + (p^+ p^-)]$ ou $[\mu^2 + (Pp^+)]$. Ces grandeurs ne peuvent pas être simultanément petites par rapport à μ^2. L'un des facteurs $[\mu^2 + (p^+ p^-)]$ et $[\mu^2 + (Pp^+)]$ peut être de l'ordre de μ^2, mais l'autre doit alors être d'un ordre grand. Si $(p^+ p^-)$ est petit par rapport à μ^2, nous ne devons conserver dans l'expression de la section efficace que la somme $[\mathrm{M}^2_{\mathrm{III}} + \mathrm{M}_{\mathrm{IV}} + 2\mathrm{M}_{\mathrm{III}}\, \mathrm{M}_{\mathrm{IV}}]$. Si, par contre $(P p^+)$ est petit par rapport à μ^2, nous devons conserver, dans l'expression de la section efficace, la somme $[\mathrm{M}_{\mathrm{VIII}} + \mathrm{M}_{\mathrm{VII}} + 2\mathrm{M}_{\mathrm{VII}}\, \mathrm{M}_{\mathrm{VIII}}]$. Ces deux groupes de termes se rapportent à des situations symétriques. Il suffit donc de calculer le double de la section efficace qui correspond au premier groupe $[\mathrm{M}_{\mathrm{III}} + \mathrm{M}_{\mathrm{IV}}\, 2\mathrm{M}_{\mathrm{III}}\, \mathrm{M}_{\mathrm{IV}}]$.

Finalement après diverses substitutions et approximations nous obtenons la formule suivante

$$\Phi = \frac{-e^4}{'137'16\pi^2 k\mu^5}\int\cdots\int \frac{2p^+p^-\theta^+\theta^- d\theta^+ d\theta^- dE^+ dE^- d\varphi'}{\sqrt{D^2\theta^{+2}\theta^{-2} - [A - B\theta^{+2} - C\theta^{-2}]^2}} \times$$

$$\times \left\{ \begin{array}{l} -\dfrac{3\mu^2(E^+ + E^-)}{k} + \dfrac{2\mu^2(E^+ + E^-)^2}{k} + \dfrac{2\mu^2 E^+ E^-}{k} - \dfrac{3\mu^2 k}{(E^+ + E)} \\ + \dfrac{2\mu^2 E^+ E^-}{(E^+ + E^-)^2} - \dfrac{4\mu^2 E^+ E^-}{k(E^+ + E^-)} \\ + p^{+2}\theta^{+2}\left[\dfrac{\mu}{k} + \dfrac{\mu}{(E^+ + E^-)}\right] \\ + p^{-2}\theta^{-2}\left[\dfrac{\mu}{k} + \dfrac{\mu}{(E^+ + E^-)}\right] \\ \dfrac{p^{+2}p^{-2}\theta^{+2}\theta^{-2}}{2E^+E^-} \end{array} \right.$$

où : $A = 2\mu(k - E^+ - E^-)$, $B = A^+(k - p^-)$, $C = p^-(k - p^+)$
$D = 2p^+p^-$

Après intégrations sur les angles et en remarquant que si E^+ varie entre 0 et k, E^- varie entre 0 et $k - E^+$, nous obtenons facilement :

$$\Phi = \frac{e^4}{'137'\mu^2} \cdot 0{,}32$$

Hypothèse 2 : Les électrons de la paire sont rapides, et le recul subi par l'électron initial est faible

Dans cette hypothèse, $\mathscr{E}$, énergie de recul de l'électron, est voisine de μ, et ce sont les dénominateurs de la forme $(\mu - \mathscr{E})^2$, qui fourniront la principale contribution à la section efficace.

Dans ce cas, si les angles θ^+, et θ^-, des corpuscules de la paire sont au maximum de l'ordre de (μ/k),

l'expression de la fonction densité, est simplifiée, car elle est de l'ordre de $\mathscr{E}/\mu$. La formule de la section efficace qui nous reste à intégrer est la suivante :

$$d\Phi = \frac{-e^4}{'137'4\pi^2 k}\int\cdots\int \frac{E^+E^-\mathscr{E}p^+p^-\theta^+\theta^- d\theta^+ d\theta^- d\varphi\, dE^- 2\pi}{\mu} \times$$

$$\times (M^2_I + M^2_{II} + 2M_I M_{II})$$

Il est intéressant de noter dès maintenant que la section différentielle obtenue à l'aide des diagrammes I et II est exactement celle que Borsellino avait déduite de la théorie ordinaire de perturbation à l'aide de l'interaction de Möller. La valeur de $M_I^2 + M_{II}^2 + 2M_I M_{II}$ est intéressante à reproduire ici, car elle permet la comparaison avec la section différentielle de la création de paires dans le champ d'un noyau, formule connue sous le nom de Bethe-Heitler.

$$M_I^2 + M_{II}^2 + 2M_I M_{II} =$$

$$\left\{ \frac{+1}{8\mu\,\mathscr{E}\,E^+E^-(\mu-\mathscr{E})^2} \left| \begin{array}{l} \dfrac{(\vec{k}\times\vec{p}^-)^2}{k^2\,(Kp^-)^2}\,[2E^{+2}+2\,(\mu-\mathscr{E})\,(u-E^+)+(\mu-\mathscr{E})^2] \\ \dfrac{(\vec{k}\times\vec{p}^+)^2}{k^2\,(Kp^+)^2}\,[2E^{-2}+2\,(\mu-\mathscr{E})\,(\mu-E^-)+(\mu-\mathscr{E})^2] \\ -\dfrac{2\vec{k}\times\vec{p}^+.\vec{k}\times\vec{p}^-}{k^2(Kp^+)\,(Kp^-)}\,[E^{+2}+E^{-2}+(\mu-\mathscr{E})(2\mu-k)] \\ -\dfrac{(\vec{k}\times\vec{p}^+)^2+(\vec{k}\times\vec{p}^-)^2}{(Kp^+)\,(Kp^-)} \end{array} \right. \right.$$

$$+\frac{1}{8\mu^2\,\mathscr{E}\,E^+E^-(\mu-\mathscr{E})}\left[\frac{(Kp^-)}{(Kp^+)}+\frac{(Kp^+)}{(Kp^-)}\right] \qquad (3)$$

Les symboles $\vec{k}$ et $\vec{p}$ représentent des impulsions; $\vec{k}\times\vec{p}$ représente un produit vectoriel.

Après avoir exprimé $\mathscr{E}-\mu$ en fonction de k, p^+, p^-, et développé les différents cas en série des angles, nous avons effectué la substitution suivante :

$$p^+ = \alpha k, \quad p^- = \alpha k$$
$$\alpha\theta^+ = r\cos\lambda \quad \beta\theta^- = r\sin\lambda$$

L'expression de la section efficace est alors :

$$\varphi = \frac{-e^4}{4\pi\,'\,137\,'\,k^3\,p^+p^-}\int\cdots\int dr\,.\,d\lambda\,.\,d\varphi\,\times$$

$$\times\,\frac{1}{\left[\dfrac{\mu^4}{4E^{+2}\,E^{-2}}+r^2\,(\cos^2\lambda+\sin^2\lambda+\sin\lambda\,\cos\lambda\,\cos\varphi)\right]^2}\,\times$$

$$\left| \frac{8E^{+2}\, p^{-2}\, r^5 \cos\lambda \sin^3\lambda}{k^2\left[\left(\frac{\mu}{k}\right)^2 + r^2\sin^2\lambda\right]^2} + \frac{8E^{-2}\, p^{+2}\, r^5 \sin\lambda \cos^3\lambda}{k^2\left[\left(\frac{\mu}{k}\right)^2 + r^2\cos^2\lambda\right]^2} \right.$$

I II

$$\times \left| - \frac{8p^+ p^- r^5 \sin^2\lambda \cos^2\lambda \cos\varphi\, [E^{+2} + E^{-2}]}{k^2\left[\left(\frac{\mu}{k}\right)^2 + r^2\sin^2\lambda\right]\left[\left(\frac{\mu}{k}\right)^2 + r^2\cos^2\lambda\right]} \right.$$

III

$$\left. - \frac{4p^+ p^- r^5 (\cos^3\lambda \sin\lambda + \sin^3\lambda \cos\lambda)}{\left[\left(\frac{\mu}{k}\right)^2 + r^2\cos^2\lambda\right]\left[\left(\frac{\mu}{k}\right)^2 + r^2\sin^2\lambda\right]} \right|$$

IV (6)

Cette intégrale étant fonction de r^{-2}, les principales contributions proviendront des petites valeurs de r, ce qui nous autorise à choisir l'∞ comme limite supérieure de l'intégrale.

Finalement ces diverses intégrations effectuées, nous obtenons pour la section efficace, la valeur suivante :

$$\Phi = \frac{e^4}{137\,\mu^2}\left[\frac{28}{9}\lg\left(\frac{2k}{\mu}\right) - \frac{218}{27}\right] \qquad (24)$$

Les deux électrons négatifs de notre problème ne pouvant être distingués l'un de l'autre (corpuscules indiscernables), il en résulte que les deux cas suivants sont identiques :

1°) électron négatif de la paire lent, les deux autres corpuscules étant très rapides,

2°) électron négatif de recul lent et les deux autres corpuscules de la paire étant très rapides.

Il ne faut toutefois considérer qu'un seul cas, car nous intégrons E^- entre les limites 0 et k, ce qui n'est plus exact lorsque nous considérons E^- lent, c'est-à-dire de l'ordre de μ; de plus, les électrons ne peuvent être simultanément lents.

Hypthèse 3 : Le positon est lent et les électrons sont rapides

A l'aide de critères analogues à ceux déjà cités, la section efficace se réduit, par cette hypothèse, à :

$$\Phi \cong \frac{-e^4}{4\pi^2 \cdot 137 \cdot k} |M|^2 \rho_f \qquad (1)$$

$$M^2 \cong \left\{ \begin{array}{l} M_{VI}^2 + M_{IV}^2 + 2M_{IV} M_{VI} \\ M_{II}^2 + M_{VIII}^2 + 2M_{II} M_{VIII} \\ + 2M_{II} M_{IV} + 2M_{II} M_{VI} + 2M_{IV} M_{VIII} + 2M_{VI} M_{VIII} \end{array} \right\}$$

La section efficace est ici notablement plus compliquée que dans les cas précédents parce qu'elle n'est plus symétrique par rapport aux corpuscules de la paire, puisque l'un d'eux, le positon, est lent (N. R.) L'expression de la fonction densité est la suivante :

$$\rho_f = \frac{2\pi \mathscr{E} E^+ E^- d\mathscr{E} dE^- d\theta d\theta^- d\varphi'}{|\sin \varphi'|}$$

où φ' est l'angle des plans k, P et k, p^-, les autres notations étant connues. En posant : $P\theta = x$ et $p^- \theta^- = y$, il est possible de mettre $\sin \varphi'$ sous la forme suivante :

$$2xy \sin \varphi' = \sqrt{A^2 - 2v^2} \quad \sqrt{2u^2 - B^2} \qquad (2)$$

où : $$A = p^{+2} - \alpha^2 - \frac{\mu^2 k^2 u^2}{4P^2 p^{-2}} - \frac{u^4}{8P p^-}$$

$$B = p^{+2} - \alpha^2 - \frac{\mu^2 k^2 v^2}{4P^2 p^{-2}} \quad \frac{v^4}{8P p^-}$$

$$\alpha = \frac{k\mu^2}{2\mathscr{E} E^-}$$

La relation (2) fixe les limites d'intégration pour v et u et nous obtenons :

$$U_{max}^2 = \frac{4P p^+ p^-}{k} - 2\mu^2 \quad \text{et} \quad u^2_{min} \cong 1/2 (p^{+2} - \alpha^2)$$

Nous empruntons ensuite à Votruba la transformation des variables d'énergie : $d\mathscr{E} dE^-$ par $\frac{dp^{+2} dX}{2\mu \sqrt{k^2 - 4X}}$

où $X = E^+ E^-$.

A l'aide de toutes ces transformations la fonction densité devient :

$$\rho_f = \frac{\pi E^+ d(p^{+2}) dX}{2\mu \sqrt{k^2 - 4X}} \quad \frac{(u^2 - v^2) du dv d\varphi'}{\sqrt{2u^2 - B^2} \sqrt{A^2 - 2v^2}}$$

L'expression de la section efficace est alors :

$$\Phi' = \frac{-e^4\pi}{16\pi^2\ '137\ '\mu^2 k\ 8}\int\cdots\int \frac{d(p^{+2})\,dX\,u\,du\,dv\,d\varphi'}{\sqrt{k^2-4X}\ \sqrt{\gamma-2v^2}\ \sqrt{2}}\times$$

$$\times\frac{1}{X}\left\{\begin{array}{l}\dfrac{1}{(2\mu^2+u^2)}\left\{\begin{array}{l}-24-\dfrac{16}{X}(\mathscr{E}^2+E^{-2})+\dfrac{8}{kX}(E^{-3}+\mathscr{E}^3)\\ +\dfrac{8}{kX^2}(\mathscr{E}^3+E^{-3})(Pp^-)-\dfrac{40\mu^2}{kX^3}(E^{-5}+\mathscr{E}^5)\end{array}\right.\\ -\dfrac{10}{X^3}(E^{-4}+\mathscr{E}^4)-\dfrac{4}{X}\\ \dfrac{1}{(2\mu^2+u^2)^2}\left\{\begin{array}{l}\dfrac{64(Pp^-)^2}{h^2}+\dfrac{128\times(Pp^-)}{h^2}-48\mu^2+\dfrac{48\mu^3(\mathscr{E}-E^-)}{h^2}\\ +\dfrac{160\mu^2}{h^2X^2}(\mathscr{E}^4+E^4)(Pp^-)-\dfrac{64\mu^2}{h^2X}(\mathscr{E}^4+E^4)\end{array}\right.\end{array}\right. \quad (3)$$

Après avoir effectué les diverses intégrations, nous obtenons pour section efficace la valeur suivante :

$$\Phi = \frac{e^4}{137\mu^2}\ 0{,}076\left(\frac{\mu}{k}\right)$$

HYPOTHÈSE 4 : SECTION EFFICACE DANS LE VOISINAGE DU SEUIL $k = 4\mu$

Nous avons traité ce cas en recherchant une formule asymptotique dans le voisinage de $k = 4\mu$. Pour cela nous posons $k = 4\mu + \alpha\mu$ où α est un nombre $\ll 1$. Ayant obtenu une formule générale et exacte donnant la valeur maximum et minimum d'une des impulsions d'un des corpuscules, nous calculons, à la même approximation que celle citée plus haut, la valeur de ces mêmes impulsions.

Cette hypothèse rend possible des simplifications considérables. Nous pouvons remplacer dans l'expression de la section différentielle les facteurs provenant des éléments de matrice par leurs valeurs au seuil. Les facteurs provenant de la fonction de densité sont remplacés par les approximations correspondantes. La fonction

de densité dépend, en effet, beaucoup plus fortement des angles que n'en dépendent les éléments de matrices.

La section efficace est :

$$\Phi = \frac{-e^4}{32\pi^2 \cdot 137 \cdot \mu}\left(\frac{5}{3}\right)^3\left(\frac{4}{5}\right)^2 \mu^5 \int_o^{\beta}\int_o^{\beta'}\int_o^{2\pi}\int_o^{\theta+}\int_o^{\theta} \times$$

$$\times \frac{d\beta\, d\beta'\, d\theta^+ d\theta^- d\varphi'\, 16\,\theta^+\theta^-}{\sqrt{(16)^2\,\theta^{+2}\,\theta^{-2} - [3\alpha - 16\,(\theta^{+2} + \theta^{-2})]^2}} \times M^2$$

où M^2 se réduit à une constante, et $\beta = 10/9\ \sqrt{d}$.

Finalement après intégration, la section efficace de ce cas limite devient :

$$\Phi = \frac{e^4\, 2{,}05}{137 \cdot \mu^2\,(10)^3}\left(\frac{k - 4\mu}{\mu}\right)^2$$

Conclusions

Nous pouvons maintenant rassembler les résultats de nos calculs et les comparer à ceux de Borsellino, Watson et Votruba Il convient encore d'y ajouter ceux de Joseph parus récemment.

	Votruba	Watson
Au voisinage du seuil	$\frac{(5{,}5 \pm 0{,}5)}{10^3}\left(\frac{k}{u} - 4\right)^2$	—
Trois corpuscules rapides	1/64	—
1 électron lent	$\frac{28}{9}\lg\left(\frac{2k}{u}\right) - \frac{102}{9}$	$2\left[\frac{28}{9}\lg\left(\frac{2k}{u}\right) - \frac{218}{27}\right]$
Positon lent	$2\,u/k \lg (k/u)$	—

	Borsellino	Nos résultats
Au voisinage du seuil	$\frac{2,9}{10^2}\left(\frac{k}{u}-4\right)^2$	$\frac{2,05}{10^3}\left(\frac{k}{u}-4\right)^2$
Trois corpuscules rapides	—	0,32
1 électron lent	$\frac{28}{9}\lg\left(\frac{2k}{u}\right)-\frac{218}{27}$	$\frac{28}{9}\lg\left(\frac{2k}{u}\right)-\frac{218}{27}$
Positon lent	—	$0,076\,(u/k)$

Toutes ces sections efficaces sont exprimées en unités

$$\frac{e^4}{137\cdot\mu^2}=5,71.10^{-28}\ \text{cm}^2.$$

Comparaison avec l'expérience

Pour de très grandes énergies, nous ne disposons que d'un seul résultat, d'Anderson.

Pour l'hydrogène, Anderson rapporte pour section efficace la valeur suivante : $(8,4\pm 0,2)\ 10^{-27}\ \text{cm}^2$, et pour le carbone : $(8,0\pm 0,5)\ 10^{-27}$.

Les résultats théoriques seraient : Watson 16,01 ; Votruba 6,07 ; Borsellino 7,94 ; Joseph 5,84 ; Les nôtres 8,10 } $10^{-27}\ \text{cm}^2$

1°) L'accord de la formule de Borsellino avec ce point expérimental est bon (3 %). Notre résultat nous semble légèrement meilleur, parce que nous avons tenu compte des diverses hypothèses.

2°) Pour la région des faibles énergies, nous disposons des résultats expérimentaux de Phillips et Kruger. Ceux-ci expriment le rapport σ tripl./σ paire $=1/CZ$, où Z représente le nombre atomique de la matière qui forme la cible. Pour une énergie de 6,5 Mev Phillips et Kruger obtiennent pour C la valeur $3,92\pm 0,26$.

Borsellino donne, pour la région des faibles énergies, la valeur suivante de la section efficace :

$$\Phi = \frac{28}{9} \lg\left(\frac{2k}{\mu}\right) - \frac{218}{27}$$

$$- \frac{\mu}{k}\left\{\frac{4}{3}\left[\lg\left(\frac{2k}{\mu}\right)\right]^3 - 3\left[\lg\left(\frac{2k}{\mu}\right)\right]^2 + 6{,}84 \lg\left(\frac{2k}{\mu}\right) + 21{,}51\right\}$$

Cette formule donne, en conjonction avec la formule de Bethe-Heitler, pour 6,5 Mev la valeur C = 2,6. L'accord avec l'observation de Phillips et Kruger n'est pas très bon.

Ce manque d'accord peut être attribué à plusieurs causes. Borsellino néglige les phénomènes d'échange et de recul, dont l'importance pourrait être relativement grande aux faibles énergies. L'on pourrait tenter de remédier à ce désaccord en effectuant une intégration de la section différentielle exacte dans ce domaine d'énergie.

Ce manque d'accord peut également provenir de l'interprétation des observations. La section différentielle est d'autant plus grande que l'impulsion transférée est plus faible. Un électron de faible énergie est difficile à observer.

De ce fait, l'expérimentateur peut prendre un triplet pour une paire, et attribuer à la constante C une valeur exagérée.

Notons enfin que tous les calculs mentionnés ci-dessus, sont effectués à l'approximation de Born. Pour de faibles énergies cette approximation conduit à des résultats inexacts, ainsi que l'ont montré Hulme et Jaeger lorsqu'il s'agit de la création de paires dans le champ d'un noyau.

Nous tenons ici à adresser nos remerciements les plus vifs à tous ceux à qui nous devons ces travaux :

à Mr. le Prof. Heitler pour nous avoir proposé l'objet de cette étude; à Mr. le Prof. Drell pour nous avoir communiqué ses calculs relatifs aux corrections de recul dans le phénomène de la création de paires dans le champ d'un noyau; à Mr. le Prof. L. Bouckaert pour avoir accepté la direction de cette thèse.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

(1) Francis Perrin : *Journal du Radium*; *Comptes Rendus* : 197 (1933) 1100.
(2) Heitler and Sauter : *Nature* : 132 (1933) 89, 2.
(3) Bethe-Heitler : *Proc. Roy. Soc.* : 146 (1934) 83.
(4) Da Silva.
(5) Shinohara Mito Hatoyama : *Phys. Rev.* : 59 (1941) 461.
(6) Groshev.

(7) Zuber : *Helv. Phys. Acta* : 15 (1942) 38.
(8) Ogle-Kruger : *Phys. Rev.* : 65 (1944) 61*a*.
(9) Ogle-Kruger : *Phys. Rev.* : 67 (1945) 228.
(10) Phillips-Kruger : *Phys. Rev.* : 72 (1947) 164.
(11) Phillips-Kruger : *Phys. Rev.* : 74 (1948) 1269.
(12) Phillips-Kruger : *Phys. Rev.* : 75 (1949) 1289.
(13) Phillips-Kruger : *Phys. Rev.* : 765 (1949) 1471.
(14) Garttner-Yeater : *Phys. Rev.* : 78 (1950) 621.
(15) Anderson-Mc Donald : *Phys. Rev.* 93.2 (1954) 948.
(16) Borsellino : — *Helv. Phys. Acta* : 20 (1947) 136; — *Nuovo Cimento* : 4 (1947) 112; — *Rev. Nac. di Tucuman* : A 6, 7 (1947).
(17) Watson : *Phys. Rev.* : 72 (1947) 1060.
(18) Votruba : *Bull. int. Acad. tchèque des sciences* : 49 (1948) 4.
(19) Gupta-Bleuler : *Proc. Phys. Soc.* : 63 (1950) 681; *Helv. Phys. Acta* : 23 (1950) 567.
(20) Feynman : *Phys. Rev.* 74 (1948) 1430; *Phys. Rev.* 76 (1949) 749 et 769.
(21) Dyson : *Phys. Rev.* : 75 (1949) 486 et 1736.
(22) Bethe : *Proc. Cambridge Phil. Soc.* : 30 (1934) 524.
(23) H. R. Hulme and J. C. Jaeger : *Proc. Roy. Soc.* : 153 (1936) 443.
(24) Wheeler and Lamb : *Phys. Rev.* : 55 (1939) 858.
M. Camoc : *Phys. Rev.* : 88 (1952) 745.
SD. Drell : *Phys. Rev.* 87 (1952) 753.
t. i.: tables of integrals and other mathematical data : Dwight.

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome **71**, n° III, p. 204-213

Etude des isomères nucléaires de l'Indium^{116} formés par la capture radiative des neutrons lents

PAR

P. C. CAPRON et A. VANDER STRICHT
Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires
Université de Louvain
Louvain (Belgique)

Résumé

Pour étudier la différenciation des états isomériques au moment de la création des niveaux de capture dans le noyau complexe, on a utilisé trois méthodes : l'étude des rapports d'activité en fonction de la distance à la source, l'étude des distances de migration de neutrons et la mesure des énergies de résonance par les coefficients d'absorption des neutrons dans le bore. Les corrections ont été effectuées pour tenir compte du temps de résolution, des effets d'autoabsorption et de backscattering.

On trouve, en fonction de l'énergie, des différences pour les deux isomères de l'Indium^{116}.

Les périodes des deux isomères ont été déterminées et trouvées égales à 14,5 $\pm$ 0,4 secondes et 55,13 $\pm$ 0,27 minutes.

Introduction

Dans la formation des isomères nucléaires, il est intéressant de savoir comment les états isomériques sont différenciés au moment de la création des niveaux de capture dans le noyau complexe ([1]) ([2]) ([3]). Des études ont été entreprises pour les noyaux isomériques Br^{80} et Rh^{104} ([4]), Zn^{69} ([5]), Se^{81} ([6]), tandis que la question reste encore à débattre pour l'Indium^{116} ([1]) ([7]) ([8]). Les niveaux de capture de l'In^{116} ont été étudiés par Sailor et Borst ([9]) par la méthode du time of flight, mais il serait intéressant de savoir comment les niveaux de capture trouvés par ces auteurs sont distribués entre les deux isomères.

La présente étude a pour but de voir comment varie cette distribution en fonction de l'énergie du neutron lors de la formation de l'In^{116} par capture radiative.

Les trois méthodes suivantes ont été utilisées pour élucider le problème.

1°) *Etude des rapports d'activité en fonction de la distance à la source*

En faisant varier l'épaisseur de paraffine entre la source de neutrons et l'échantillon, on modifie le spectre d'énergie des neutrons. En étudiant les activités à différentes distances de la source, on pourra se rendre compte si l'énergie des neutrons a une influence sur la formation relative des deux isomères.

Si, dans la limite des erreurs probables, le rapport garde la même valeur dans les diverses expériences, l'activité relative des deux isomères est indépendante de l'énergie des neutrons. Dans ce cas les niveaux de capture produisent les deux isomères dans un rapport invariable. Si, au contraire, le rapport des activités varie, il faut en conclure qu'il y a pour les niveaux de capture des distributions préférentielles pour les deux isomères.

2°) *Etude des distances de migration*

Cette méthode consiste à retrouver l'énergie de résonance d'un élément en exposant celui-ci à l'action des neutrons lents d'énergies variables.

On expose l'élément à étudier à différentes distances de la source au sein de la paraffine. En mesurant chaque fois les activités de l'élément irradié, on peut déterminer la distance quadratique moyenne entre la source et l'échantillon, correspondant à l'énergie neutronique qui favorise le mieux son activation. C'est l'énergie de résonance de l'élément donné ([10]) ([11]).

3°) *Mesure des énergies de résonance par les coefficients d'absorption des neutrons dans le bore*

On intercale entre la source de neutrons et l'échantillon un absorbant de bore. La mesure des coefficients d'absorption permet de déterminer les énergies de résonance pour l'Indium, et de vérifier si elles sont distinctes pour les deux isomères.

Dispositif expérimental

Une source de Ra-Be de 2400 millicuries est placée au centre d'un cylindre de paraffine de 45 cm de diamètre et de 38 cm de haut. Les échantillons d'Indium sont irradiés pendant 4 minutes. On obtient par réaction (n, γ) les deux isomères de l'Indium^{116} qui ont une période de 13 sec et 54 min.

Le schéma de désintégration de l'In_{49}^{116} est donné dans la figure 1 ([12]) ([13]).

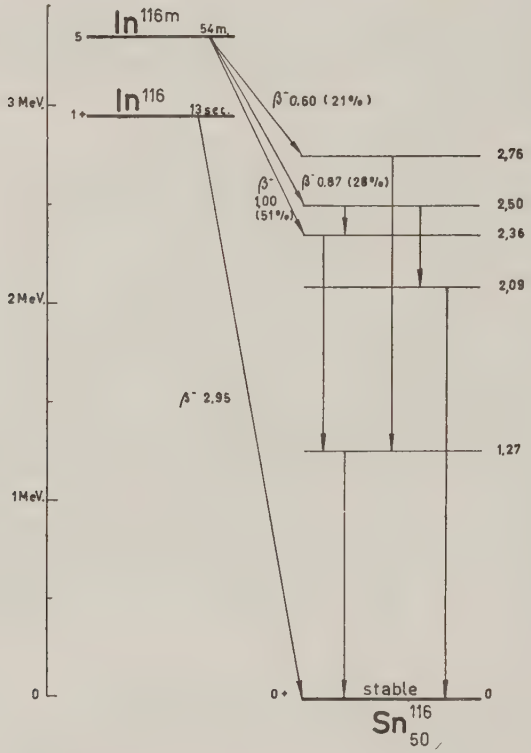


Fig. 1 — Schéma de désintégration de In_{49}^{116}

Après irradiation, les échantillons sont placés sous compteur Geiger-Müller. Les activités sont enregistrées automatiquement sur film photographique toutes les 2 secondes, de la 10e seconde à la 60e seconde, toutes les 10 secondes jusqu'à la 120e seconde et toutes les 10 minutes jusqu'à la 122e minute. De cette manière on peut suivre la courbe de décroissance et déceler les irrégularités éventuelles. Les activités à l'origine (c.-à-d. au temps $t = 0$, fin de l'irradiation) pour les deux isomères ont été calculées par la méthode intégrale ([14]) et sont désignées par $C_{1,0}$(13 s) et $C_{2,0}$(54 m).

Toutes les mesures sont répétées plusieurs fois et l'on peut

obtenir une valeur moyenne ainsi que la dispersion σ sur la moyenne.

Dans l'interprétation des données numériques il y a différents écueils à éviter, qui peuvent provenir :

1°) du fait que les particules β émises par les deux isomères n'ont pas la même énergie;

2°) de l'épaisseur de l'échantillon;

3°) du backscattering qui dépend de l'énergie des β et de l'épaisseur de l'échantillon;

4°) de la surface de l'échantillon.

Examinons chacun de ces facteurs.

1°) *Energie des* β

Les énergies maximum des β émis étant respectivement 1,00 MeV pour le 54 min et 2,95MeV pour le 13 sec, cette inégalité entraîne les conséquences suivantes :

a) l'absorption des β dans la fenêtre du compteur étant différente, il s'ensuit que le seuil de comptage est différent pour les deux isomères. Pratiquement cet effet est inexistant, étant donné la faible épaisseur de la fenêtre (la fenêtre a une épaisseur de 2,5 mg/cm^2, ce qui correspond à un parcours moyen de particules β de 35 keV) ([15]).

b) l'absorption des β dans l'indium est également différente. Cet effet d'autoabsorption dépendant de l'épaisseur et de la surface de l'échantillon, entraîne une différence dans l'efficacité de comptage.

c) l'efficacité de comptage peut être influencée différemment pour les deux isomères par la disposition géométrique de l'échantillon en dessous du compteur et par l'effet de backscattering.

2°) *Epaisseur de l'échantillon*

Pour déterminer la correction à apporter aux mesures d'activité, on a effectué un même type d'expérience avec des échantillons dont l'épaisseur varie de 15 à 131 mg/cm^2. Par extrapolation de la variation d'activité spécifique (*) en fonction de l'épaisseur, on peut déterminer l'activité spécifique d'un échantillon d'épaisseur nulle.

(*) L'activité spécifique est l'activité ramenée à celle d'un échantillon de 1 mm^2 de surface et 0,1 mm d'épaisseur.

Les corrections à apporter sont les suivantes :

sans Cadmium : $\log C_{1,0\ corr.} = \log C_{1,0} + 0{,}0135306\ e$

$\log C_{2,0\ corr.} = \log C_{2,0} + 0{,}0332398\ e$

avec Cadmium : $\log C_{1,0\ corr.} = \log C_{1,0} + 0{,}0287338\ e$

$\log C_{2,0\ corr.} = \log C_{2,0} + 0{,}0465520\ e$

où e est l'épaisseur de l'échantillon exprimée en 0,01 mm, $C_{1,0}$ et $C_{2,0}$ étant les activités à l'origine des isomères de 13 sec et 54 min.

Ces formules permettent de constater que la correction d'épaisseur est plus importante avec Cadmium que sans Cadmium, et plus importante avec l'isomère de 54 min qu'avec celui de 13 sec.

Il y a certainement une part de correction due à l'autoabsorption dans l'Indium lorsqu'il émet des particules β sous le compteur. D'autre part, la variation de correction suivant que l'irradiation a été faite avec ou sans Cadmium oblige à admettre que dans l'irradiation l'épaisseur intervient différemment suivant l'énergie des neutrons.

En étudiant ce double phénomène d'autoabsorption dans le cas idéal d'une feuille infinie d'épaisseur donnée, on peut calculer :

a) quelle est la probabilité pour un flux isotropique de neutrons d'être absorbé en traversant la feuille;

b) quelle est la fraction du rayonnement qui atteint la surface de la feuille, si celle-ci émet un rayonnement β isotropique uniforme.

En ramenant les activités à une épaisseur unitaire, le rapport entre les rayonnements β émis par les échantillons de 0,02 mm et 0,18 mm d'épaisseur est respectivement égal à 4 et 1,65 pour les isomères de 54 min et 13 sec, alors que les formules expérimentales donnent pour les mêmes rapports : 3,43 et 1,646.

3°) *Backscattering*

Dans le backscattering on considère l'*épaisseur normale*, qui est l'épaisseur minimum pour laquelle les β sont émis suivant une loi en $\cos^2\theta$, et l'*épaisseur de saturation*, qui est l'épaisseur à partir de laquelle le flux des β dû au backscattering reste constant. Si ces épaisseurs étaient plus petites que l'épaisseur minimum utilisée pour établir les formules de correction, cela pourrait entraîner une erreur dans l'extrapolation. Les mesures faites par Yaffe et Justus sur différents corps montrent que 15 mg/cm^2, épaisseur minimum utilisée dans nos expériences, est l'épaisseur

de saturation pour les β de 60 keV. L'épaisseur normale de 15 mg/cm² correspond aux β de 300 keV. En ce qui concerne la portion des spectres β d'énergie inférieure à 300 keV, la loi de répartition peut être différente et les corrections de backscattering les concernant pourraient peut-être modifier légèrement nos rapports extrapolés sans controuver cependant les variations de ce rapport (16) (17) (18).

4°) *Surface de l'échantillon*

Pour obtenir dans les différentes expériences des activités comparables, on a utilisé des échantillons de surfaces variables. L'activité spécifique de l'échantillon variant en fonction de la surface, on a déterminé expérimentalement les formules de correction que voici :

$$\log C_{1,0\,\text{corr.}} = \log C_{1,0} + 0{,}0002214\ S$$
$$\log C_{2,0\,\text{corr.}} = \log C_{2,0} + 0{,}0002722\ S$$

où S est la surface en mm².

On constate que la correction est la même pour les expériences faites avec ou sans Cadmium; ceci se comprend puisque, lors de l'irradiation, l'absorption des neutrons dépend de l'épaisseur et non de la surface. Au contraire la modification de la géométrie sous le compteur a une influence qui se révèle plus grande sur le comptage des β les moins énergétiques.

Résultats

Tous les résultats ont été corrigés pour les effets de surface et d'épaisseur et ramenés à l'activité correspondant à une durée d'irradiation infinie pour un échantillon de 1 mm² de surface et 0,1 mm d'épaisseur. Chaque expérience a été répétée au moins huit fois, et la dispersion σ sur la moyenne a été calculée pour chacune d'elles.

A) *Rapports d'activité*

La table I groupe les activités des deux isomères résultant des expériences faites avec neutrons thermiques et de résonance (sans Cadmium), avec neutrons de résonance (avec Cadmium) et les activités dues aux neutrons thermiques (différences des deux premières).

TABLE I

Epaiss. paraff.	Isomère 13 s		Isomère 54 m		Rapport d'activité	
cm	$C_{1,0}$	$\sigma C_{1,0}$	$C_{2,0}$	$\sigma C_{2,0}$	$R = C_{2,0}/C_{2,0}$	σR
Neutrons thermiques et de résonance (exp. sans cadmium)						
0,2	581,2	7,0	1650,4	16,6	2,84	0,045
0,5	584,6	7,2	1714,8	18,5	2,93	0,048
1	608,3	8,3	1732,4	20,1	2,85	0,051
2	602,9	4,2	1564,6	10,8	2,60	0,026
4	473,4	6,0	1345,4	11,8	2,84	0,044
6	308,5	4,9	892,8	15,8	2,89	0,069
8	187,4	13,0	510,0	35,0	2,72	0,266
10	107,9	2,5	295,4	4,8	2,74	0,077
12	64,4	1,5	182,9	2,7	2,84	0,075
Neutrons de résonance (exp. avec cadmium)						
0,2	136,3	2,9	350,6	4,3	2,57	0,062
0,5	134,8	3,0	354,8	5,8	2,63	0,073
1	132,7	2,7	350,4	3,9	2,64	0,061
2	98,5	1,4	237,9	1,9	2,42	0,040
4	72,4	1,4	201,9	2,6	2,79	0,065
6	41,5	0,9	118,4	1,5	2,85	0,069
8	20,4	0,9	49,9	2,4	2,45	0,163
10	12,0	0,5	27,6	1,0	2,30	0,127
Neutrons thermiques						
0,2	444,9	7,6	1300	17,2	2,92	0,063
0,5	449,8	7,8	1360	19,4	3,02	0,068
1	475,6	8,7	1382	20,5	2,91	0,069
2	504,4	4,4	1327	11,0	2,63	0,032
4	401,0	6,2	1144	12,1	2,85	0,053
6	267,0	5,0	774,4	15,9	2,90	0,081
8	167,0	13,0	460,1	35,1	2,76	0,300
10	95,9	2,5	267,8	4,9	2,79	0,089

On peut constater que le rapport d'activité varie avec l'énergie des neutrons. Cette variation est assez faible, mais les différences constatées sont significatives car elles valent plusieurs fois la dispersion.

B) *Distances quadratiques moyennes de migration*

La distance quadratique moyenne de migration des neutrons

dans la paraffine est calculée par la formule

$$\overline{r^2} = \frac{\int_0^\infty C \cdot r^4 \cdot dr}{\int_0^\infty C \cdot r^2 \cdot dr} \qquad (11)$$

C étant l'activité de l'échantillon placé à une distance r de la source de neutrons.

Ces intégrales ont été calculées de diverses manières. La première partie des courbes $C.r^2$ et $C.r^4$ a été intégrée graphiquement et numériquement en recherchant la fonction qui correspond le mieux aux points expérimentaux.

On admet généralement ([2]) que la partie de la courbe $C.r^2$ située au-delà du maximum est exponentielle. Le coefficient de cette exponentielle ne varie pratiquement pas d'un élément à l'autre, et est le même pour les activités thermiques et de résonance. On a donc $C.r^2 = a_0.e^{-u'r}$, où $u' = 0{,}123\ cm^{-1}$ a été calculé à partir d'une valeur trouvée par Rush ([11]) pour l'eau en admettant un rapport eau-paraffine de 1,14.

On peut aussi calculer les intégrales à partir de l'équation de la courbe $C(r)$. Pour $0 < r < 3$, on a pratiquement une horizontale; pour $r > 3$, la courbe s'assimile bien à une exponentielle.

Les distances quadratiques moyennes trouvées pour les deux isomères : $\overline{r^2} = 169{,}78\ cm^2$ pour l'isomère de 13 sec et
$\overline{r^2} = 161{,}97\ cm^2$ pour l'isomère de 54 min
ne diffèrent pas assez pour en tirer des conclusions valables.

C) *Coefficient d'absorption des neutrons dans le bore*

Dans ces expériences, on désire mesurer l'absorption dans le bore des neutrons de résonance qui activent les détecteurs d'Indium. Pour cela on enlève la moitié supérieure du bloc de paraffine afin d'éviter des réflexions parasites de neutrons. Entre la source de neutrons et le détecteur, on intercale de la paraffine, du Cadmium et le filtre de bore de $0{,}09937\ g/cm^2$.

Les coefficients d'absorption obtenus pour les deux isomères sont $\mu = 5{,}26 \pm 0{,}14\ cm^2/g$ pour l'isomère de 13 sec
$\mu' = 5{,}54 \pm 0{,}20\ cm^2/g$ pour l'isomère de 54 min.

La différence $\mu' - \mu = 0{,}28 \pm 0{,}24$ n'est que de l'ordre de grandeur de la dispersion σ.

D'autres auteurs ([8]) ([7]) ([1]) trouvent également des différences du même ordre de grandeur, mais ces différences se produisent toujours dans le même sens, ce qui tend à en prouver l'existence.

Des valeurs obtenues dans nos expériences on peut déduire la section efficace du bore aux neutrons qui sont en résonance avec les niveaux excités donnant naissance aux deux isomères. On trouve $\sigma_{bore} = 94{,}68$ barns pour les neutrons de résonance de l'isomère de 13 sec.

$\sigma_{bore} = 99{,}72$ barns pour les neutrons de résonance de l'isomère de 54 min.

La courbe des sections efficaces du bore en fonction de l'énergie des neutrons incidents donne l'énergie des neutrons qui provoquent la résonance ([19]) :

E = 1,67 eV pour l'isomère de 13 sec
E′ = 1,50 eV pour l'isomère de 54 min.

Détermination des périodes

Les valeurs des périodes données dans la littérature sont :

T_1 = 13 secondes ([20]) ([21])
$T_2 = 53{,}93 \pm 0{,}13$ m ([22])
$53{,}93 \pm 0{,}03$ m ([23])
$54{,}31 \pm 0{,}07$ m ([24])
$54{,}05 \pm 0{,}5$ m ([25])
$54{,}14 \pm 0{,}07$ m ([26])
$53{,}99 \pm 0{,}06$ m ([27])

Pour déterminer les périodes T on a utilisé les valeurs moyennes de 22 expériences, les activités étant prises dans des intervalles de temps déterminés. On déduit l'activité instantanée au début de chaque intervalle de temps de la manière suivante :

$$\bar{C} = \frac{1}{t'} \int_{t}^{t+t'} C_t \, e^{-\lambda t} \, dt = \frac{C_t (1 - e^{-\lambda t'})}{\lambda t'}$$

d'où $$C_t = \bar{C} \frac{\lambda t'}{1 - e^{-\lambda t'}}$$

Les résultats trouvés pour les périodes sont :
$T_1 = 14{,}5 \pm 0{,}4$ secondes
$T_2 = 55{,}13 \pm 0{,}27$ minutes.

Conclusions

Le fait de trouver une variation dans le rapport des activités des deux isomères en fonction de la distance à la source, c.-à-d. en fonction de l'énergie des neutrons, prouve l'existence de plusieurs niveaux de capture.

Ce résultat est confirmé par l'étude des distances quadratiques moyennes de migration ainsi que par la méthode de l'absorption dans le bore.

On doit donc conclure à la différence dans la formation des isomères de l'Indium^{116} lors de la capture radiative des neutrons lents.

RÉFÉRENCES

(1) H. H. Goldsmith et F. Rasetti, *Phys. Rev.*, **50**, 328 (1936).
(2) E. Amaldi et E. Fermi, *Phys. Rev.*, **50**, 899 (1936).
(3) P. Capron, *Bull. Ac. Roy. Belg.*, **27**, 524 (1941).
(4) P. Capron et A. J. Verhoeve-Stokkink, *Phys. Rev.*, **81**, 336 (1951).
(5) P. Capron et E. Crèvecœur, Congrès chim. ind. Brux. (1954).
(6) P. Capron et E. Crèvecœur, *Bull. Ac. Roy. Belg.*, 1214 (1954).
(7) A. C. G. Mitchell et L. M. Langer, *Phys. Rev.*, **53**, 505 (1938).
(8) E. Keller et P. Preiswerk, *Helv. Phys. Acta*, XI (1938).
(9) V. L. Sailor et L. B. Borst, *Phys. Rev.*, **87**, 161 et 222 (1952).
(10) E. Amaldi et E. Fermi, *Phys. Rev.*, **50**, 918 (1936).
(11) Rush, *Phys. Rev.*, **73**, 271 (1948).
(12) H. Slatis, S. J. du Toit et K. Siegbahn, *Phys. Rev.* **78**, 498 (1950).
(13) M. Goldhaber et R. D. Hill, *Rev. Mod. Phys.*, **24**, 179 (1952).
(14) D. J. Apers, P. C. Capron, L. J. Gilly et A. Vander Stricht, *Ann. Soc. Scient. Brux.*, **71** (1957).
(15) L. E. Glendenin, *Nucleonics* 1, 31 (1948).
(16) K. Siegbahn, Beta- and gamma-ray Spectroscopy, Amsterdam, 1955.
(17) L. Yaffe et K. Justus, *J. Chem. Soc.*, **5**, 341 (1949).
(18) B. F. J. Schonland, *Proc. Roy. Soc.*, A**108**, 187 (1925).
(19) D. J. Hughes et J. A. Harvey, Neutron Cross Sections, N-Y 1955.
(20) E. Amaldi et al., *Proc. Roy. Soc.* (London) **149**A, 522 (1935).
(21) J. M. Cork et J. L. Lawson, *Phys. Rev.*, **56**, 291 (1939).
(22) L. M. Silver, *Phys. Rev.*, **76**, 589 (1949).
(23) L. M. Silver, *Can. Journ. Phys.*, **29**, 59 (1951).
(24) B. Russel et A. Wattenberg, AECD 2926 (Déc. 1950).
(25) A. C. Graves et R. L. Walker, *Phys. Rev.*, **71**, 1 (1947).
(26) K. W. Downes, G. A. Price, R. Sher et V. J. Walsh, BNL-216.
(27) E. E. Lockett et R. H. Thomas, *Nucleonics* 11, n° 3, 14 (1953).

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 71, n° III, p. 214-224

Calculations of Activities Derived from Decay Data and Corrections for the Resolving Time of the Apparatus

BY

D. J. APERS, P. C. CAPRON, L. J. GILLY, A. VANDERSTRICHT
Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires,
Université de Louvain, Louvain (Belgique)

When handling radioactive materials, the accuracy of the measurements and of the calculation of the activity at the end of irradiation, is considerably increased by measuring the activity for a longer time and following the whole desintegration curve.

Measuring the activity at regular shorter intervals (e.g. by means of a photographic recording system) will check the reliability of the counting device and also allows, if necessary, to make adequate corrections for the counter resolving time.

This method can also be applied to a mixture of radioactive materials; provided that their half lives are sufficiently different, when their decay cannot be followed by distinguishing the different nature or the different energies of their radiation.

If the disintegration constant is not accurately known, the data obtained from the decay curve are useful to calculate it, as well as the activity at $t = 0$, by the method of least squares. If the disintegration constant is known, the activity at $t = 0$ can be calculated directly from the number of counts registered during a long interval, by an integral method described in a previous paper ([1]) and summarized below. Correction for the counter resolving time can be introduced directly in the formula.

If the same time intervals are chosen in a series of experiments, the calculations can be reduced to a minimum.

Integral method without corrections for resolving time

Let T_1 and T_2 be the half lives of the species present in the mixture, with $T_2 \gg T_1$, i.e. $\lambda_2 \ll \lambda_1$;

([1]) P. Capron, E. Crèvecœur, *J. chim. phys.* 49, 29, 1952.

$N_{1,0}$ and $N_{2,0}$ be the number of radioactive atoms present at $t = 0$;

$C_{1,0} = \lambda_1 N_{1,0}$ and $C_{2,0} = \lambda_2 N_{2,0}$ be the activities (i.e. the number of atoms decaying per unit time) at $t = 0$, where the subscripts 1 and 2 refer to the atoms with half lives T_1 and T_2.

The number of atoms of the longer lived species disintegrating per unit time at time t is :

$$C_{2,t} = \lambda_2 N_{2,0}\, e^{-\lambda_2 t} = C_{2,0}\, e^{-\lambda_2 t} \; *$$

$C_{2(t_1, t_2)}$, the number of atoms disintegrating between t_1 and t_2, will then be:

$$C_{2(t_1, t_2)} = \int_{t_1}^{t_2} C_{2,t}\, dt = \int_{t_1}^{t_2} C_{2,0}\, e^{-\lambda_2 t}\, dt =$$

$$\frac{C_{2,0}}{\lambda_2} \left(e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}\right) \qquad (1)$$

t_1 and t_2 must be chosen in such a way that the shorter lived species does not interfere: t_1 and $t_2 > 10\, T_1$. After ten half lives a radioactive material may indeed be considered as completely decayed, as its activity is reduced $2^{10} = 1024$ times. From (1):

$$C_{2,0} = \frac{\lambda_2}{e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}} \cdot C_{2(t_1, t_2)} \qquad (2)$$

$\frac{\lambda_2}{e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}}$ can be calculated and $C_{2(t_1, t_2)}$ is obtained from the measurement.

$C_{1,0}$ can be calculated in the same way in the interval t_3, t_4 (t_3 and $t_4 < 10\, T_1$) after subtracting the activity $C_{2(t_3, t_4)}$ due to the longer lived species, from the total in the same interval: $C_{tot\,(t_3, t_4)}$.

This activity is:

$$C_{2(t_3, t_4)} = \int_{t_3}^{t_4} C_{2,t}\, dt = \int_{t_3}^{t_4} C_{2,0}\, e^{-\lambda_2 t} dt = C_{2,0}\, \frac{e^{-\lambda_2 t_3} - e^{-\lambda_2 t_4}}{\lambda_2}$$

(*) C, which represents the number of disintegrating atoms, is equal to the number of counts registered by the counting equipment divided by the counter efficiency factor. When comparative measurements are made, this efficiency factor may be neglected if geometry is constant.

Or substituting for $C_{2,0}$ from (2)

$$C_{2(t_3, t_4)} = \frac{e^{-\lambda_2 t_3} - e^{-\lambda_2 t_4}}{e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}} \cdot C_{2(t_1, t_2)} \qquad (3)$$

It follows from (2) that:

$$C_{1,0} = \frac{\lambda_1}{e^{-\lambda_1 t_3} - e^{-\lambda_1 t_4}} (C_{\text{tot } (t_3 t_4)} - C_{2(t_3, t_4)})$$

Thus, both $C_{1,0}$ and $C_{2,0}$ can be obtained from the counting data by three simple multiplications, and this is very useful in the case of a series of similar experiments, provided that the same intervals $t_1 - t_2$ and $t_3 - t_4$ are chosen in each case.

Integral method including the correction for the counter resolving time

The correction for the counter resolving time, when necessary, can be made at each reading of the activity. As the correction is a function of the number of counts and thus of Δt between the different readings, these readings should be made as close together as possible to minimize the error. $C_{2(t_1, t_2)}$ and $C_{\text{tot } (t_3 t_4)}$ can then be obtained by adding the corrected activities measured in the Δt's during t_1 and t_2 and t_3 and t_4.

The repeated corrections and the inevitable error they lead to, as the Δt's cannot be made infinitely small, can be avoided by taking the resolving time into account in the integral method.

If the resolving time for the counting device is τ, the relation between the measured activity at time t of the longer lived isotope, $c_{2,t}$, and the actual activity, $C_{2,t}$, is expressed by Schiff's formula (2): $c_{2,t} = C_{2,t}\, e^{-C_{2,t}\tau}$.

The number of disintegrations recorded between t_1 and t_2 then becomes:

$$c_{2(t_1,t_2)} = \int_{t_1}^{t_2} c_{2,t}\, dt = \int_{t_1}^{t_2} C_{2,t}\, e^{-C_{2,t}\tau}\, dt =$$

$$\int_{t_1}^{t_2} C_{2,0}\, e^{-\lambda_2 t} \cdot \exp\left(-C_{2,0}\, e^{-\lambda_2 t}\, \tau\right) dt$$

$$c_{2(t_1,t_2)} = \frac{1}{\lambda_2 \tau} \left[\exp\left(-C_{2,0}\, \tau e^{-\lambda_2 t_2}\right) - \exp\left(-C_{2,0}\, \tau e^{-\lambda_2 t_1}\right)\right]$$

(2) L. J. Schiff, *Phys. Rev.* 50, 88, 1936.

To solve this equation for $C_{2,0}$, is difficult, but the problem can be simplified by developing the series and making approximations:

$$c_{2,t} = C_{2,t}\, e^{-C_{2,t}\tau} = \frac{C_{2,t}}{1 + C_{2,t}\,\tau + \frac{(C_{2,t}\tau)^2}{2!} + \ldots + \frac{(C_{2,t}\,\tau)^n}{n!}\, e^{\theta C_{2,t}\tau}}$$

where $0 < \theta < 1$.

The terms in the denominator may be neglected if a relative error, which will be less than $\frac{(C_{2,t}\,\tau)^2}{2}$ is allowed. Physically, this approximation would mean that the counting equipment cannot register a new pulse before the last one has completely died out.

The integral formula then becomes :

$$c_{2(t_1,t_2)} = \int_{t_1}^{t_2} c_{2,t}\, dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{C_{2,t}}{1 + C_{2,t}\tau} dt =$$

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{C_{2,0}\, e^{-\lambda_2 t}}{1 + C_{2,0}\, e^{-\lambda_2 t}\tau}\, dt$$

$$= \frac{1}{\lambda_2 t} ln \frac{1 + C_{2,0}\, e^{-\lambda_2 t_1}\tau}{1 + C_{2,0}\, e^{-\lambda_2 t_2}\tau}$$

and

$$C_{2,0} = \frac{e^{c_2(t_1,t_2)\,\lambda_2\tau} - 1}{\tau\,[e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}\,.\, e^{c_2(t_1,t_2)\lambda_2\tau}]} \qquad (4)$$

$C_{1,0}$ should be calculated from the total number of counts $c_{tot(t_3,t_4)}$ recorded in the interval t_3, t_4, where t_3 and t_4 are both smaller than $10\,T_1$:

$$c_{tot(t_3,t_4)} = \int_{t_3}^{t_4} c_t dt = \int_{t_3}^{t_4} C_t\, e^{-C_t\tau}\, dt$$

where $C_t = C_{1,t} + C_{2,t} = C_{1,0}\, e^{-\lambda_1 t} + C_{2,0}\, e^{-\lambda_2 t}$.

The direct utilisation of this formula and its development lead to very inconvenient equations.

Therefore, another development is introduced:

$$C_t e^{-C_t\tau} = C_t\left[1 - C_t\tau + \frac{(C_t\,\tau)^2}{2\,!} - \frac{(C_t\,\tau)^3}{3\,!} + \ldots + (-1)^n \frac{(C_t\tau)^n}{n\,!} e^{-\theta C_t\,\tau}\right]$$

where $0 < \theta < 1$.

If the terms after the second one are neglected, an error is introduced which is still smaller than $(C_t\tau)^2/2$.

The integral formula then becomes:

$$c_{\text{tot}(t_3,t_4)} = \int_{t_3}^{t_4} c_t dt = \int_{t_3}^{t_4} C_t(1 - C_t\tau)\,d = \int_{t_3}^{t_4} C_t dt - \int_{t_3}^{t_4} C_t^2\tau\,dt$$

where $C_t = C_{1,0}\,e^{-\lambda_1 t} + C_{2,0}\,e^{-\lambda_2 t}$

Substitution and integration give:

$$\begin{aligned} c_{\text{tot}\,(t_3,\,t_4)} = {} & \frac{C_{1,0}}{\lambda_1}(e^{-\lambda_1 t_3} - e^{-\lambda_1 t_4}) + \frac{C_{2,0}}{\lambda_2}(e^{-\lambda_2 t_3} - e^{-\lambda_2 t_4}) \\ & - \frac{\tau\,C_{1'0}^2}{2\,\lambda_1}(e^{-2\lambda_1 t_3} - e^{-2\lambda_1 t_4}) \\ & - \frac{\tau\,C_{2'0}^2}{2\,\lambda_2}(e^{-2\lambda_2 t_3} - e^{-2\lambda_2 t_4}) \\ & - \frac{2\,\tau\,C_{1,0}\,C_{2,0}}{\lambda_1 + \lambda_2}[e^{-(\lambda_1+\lambda_2)t_3} - e^{-(\lambda_1+\lambda_2)t_4}]; \end{aligned}$$

an equation of the second order of the form:

$$AC_{1,0}^2 - [B - C_{2,0}\,D]\,C_{1,0} + c_{\text{tot}(t_3,\,t_4)} - C_{2,0}E + C_{2,0}^2\,F = 0 \quad (5)$$

where:

$$A = \frac{\tau}{2\,\lambda_1}(e^{-2\lambda_1 t_3} - e^{-2\lambda_1 t_4})$$

$$B = \frac{1}{\lambda_1}(e^{-\lambda_1 t_3} - e^{-\lambda_1 t_4})$$

$$D = \frac{2\,\tau}{\lambda_1 + \lambda_2} e^{-(\lambda_1+\lambda_2)t_3} - e^{-(\lambda_1+\lambda_2)t_4}$$

$$E = \frac{1}{\lambda_2}(e^{-\lambda_2 t_3} - e^{-\lambda_2 t_4})$$

$$F = \frac{\tau}{2\lambda_2}(e^{-2\lambda_2 t_3} - e^{-2\lambda_2 t_4})$$

$c_{tot(t_3, t_4)}$ = number of counts registered between t_3 and t_4.

$C_{2,0}$ = activity of the longer lived material at $t = 0$; calculated by formula (4).

$C_{1,0}$ will then be:

$$C_{1,0} = \frac{B - C_{2,0}D \pm \sqrt{(B - C_{2,0}D)^2 - 4A\,[c_{tot(t_3, t_4)} - C_{2,0}E + C_{2,0}^2 F]}}{2A}$$

Two positive results will be obtained; the higher one can be discarded (**).

Numerical example

In the case of In^{116} isomers, the periods are respectively

$T_1 = 13$ sec.

$T_2 = 54$ min.

One will chose for instance: $t_1 = 12$ min. $t_2 = 122$ min.
$t_3 = 10$ sec. $t_4 = 60$ sec.

$\tau = 3 \times 10^{-6}$ min.

bcg = 59 c/min. (this is so high because the counting device was placed very near the radiation source, to measure the isomer of short period)

One gives here the detailed results of the continuous recording.

(**) The physical meaning of this too high activity results from the curve: number of counts registered *vs* true activity. A certain number of counts corresponds to a normal activity in the ascending part and to an activity in the descending part of the curve, where the counting equipment is blocked and where the number of counts lowers with higher activity.

t	Counter	Difference bcg ddted	c/sec. or c/min.	Correction $c(1 + c\tau)$	Total corrected
10″	316				
20″	1922	1606	159.6	164.2	
30″	3068	1146	113.6	115.9	
40″	3927	859	84.9	86.2	4858
50″	4591	664	65.4	66.2	$C_{tot(t_3, t_4)}$
60″	5129	538	52.8	53.3	
120″	7747	2168	42.6	42.9	
12′	28409	20622	2007	2019	
22′	46223	17814	1722	1731	
32′	62204	15981	1539	1547	
42′	76247	14043	1345	1350	
52′	88904	12657	1207	1212	
62′	100225	11321	1073	1076	
72′	109983	9758	917	920	111120
82′	118835	8852	826	828	$C_{2(t_1, t_2)}$
92′	126560	7725	714	715	
102′	133543	6983	639	640	
112′	139969	6426	584	585	
122′	145633	5664	507	508	

One calculate first the coefficients of formulae (1), (2) and (3):

$$\frac{\lambda_2}{e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}} = 0.0197929 \text{ min}^{-1}.$$

$$\frac{e^{-\lambda_2 t_3} - e^{-\lambda_2 t_4}}{e^{-\lambda_2 t_1} - e^{-\lambda_2 t_2}} = 0.016681 .$$

$$\frac{\lambda_1}{e^{-\lambda_1 t_3} - e^{-\lambda_1 t_4}} = 0.0976409 \text{ sec}^{-1}.$$

1) Calculation without correction.

$c_{2(t_1, t_2)} = 145633 - 28409 - (59 \times 110) = 110734$

$c_{2,0} = 110734 \times 0.0197929 = 2191.75$ c/min.

$c_{2(t_3, t_4)} = 110734 \times 0.0163681 = 1812.5$

$c_{1(t_3, t_4)} = 5129 - 316 - 1812.5 - 49.1 = 2951.4$

$c_{1,0} = 2951.4 \times 0.0976409 = 288.18$ c/sec. $= 17280.8$ c/min.

$$R = \frac{c_{1,0}}{c_{2,0}} = 7.88$$

2) Calculation with correction point by point.

$C_{2,0} = 111120 \times 0.0197929 = 2199$ *c*/min.

$C_{2(t_3, t_4)} = 111120 \times 0.0163681 = 1819.$

$C_{1,0} = (4858 - 1819) \times 0.0976409 = 296.7$ *c*/sec.

$$R = 8.10$$

3) Calculation by formulae (5) and (6)

$$C_{2,0} = \frac{1.00427 - 1}{3 \times 10^{-6} (0.85736 - 0.20915 \times 1.00427)} = 2198 \text{ } c/\text{min.}$$

Equation (6):

$$57.8525 \times 10^{-5} x^2 - 10.1072 x + 4764 - 1818 + 12 = 0$$

$$\rho = 102.155492 - 6.845108 = 95.310384$$

$$\sqrt{\rho} = 9.762$$

$$x = \frac{10.1072 \pm 9.762}{115.705 \times 10^{-5}} = \begin{cases} 17172 \text{ } c/\text{sec. to be neglected} \\ 298.3 \text{ } c/\text{sec. or } 17898 \text{ } c/\text{min.} \end{cases}$$

$$R = 8.14.$$

Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Tome 71, n° III, p. 222-246

Processus électroniques dans la luminescence des cristaux ioniques

PAR

A. MEESSEN
Centre de Physique Nucléaire de l'Université de Louvain

Introduction

Historiquement nous pouvons distinguer trois périodes dans l'étude des cristaux. 1) Etude et classification des cristaux suivant leur forme, donc suivant des propriétés macroscopiques telles les éléments de symétrie et les propriétés de polarisation pour la lumières transmise. 2) Ensuite la cristallographie s'est enrichie de l'étude de la structure réticulaire des cristaux à l'échelle atomique par diffraction des rayons X. 3) Depuis ces dernières années un autre domaine est étudié très intensivement qui commence seulement à s'éclaircir. C'est l'étude des processus électroniques dans les cristaux; principalement ceux qui sont associés aux phénomènes de luminescence et de conductibilité cristalline. Elle a nécessité le développement de la théorie des bandes d'énergie des électrons dans le réseau normal et demande encore à l'heure actuelle l'étude des niveaux d'énergie des « centres » où le réseau normal est perturbé.

Dans les cristaux ioniques qui sont des isolants, ce sont les centres qui déterminent les propriétés de luminescence et de conductibilité. Ces propriétés peuvent être étudiées expérimentalement, mais la compréhension des processus électroniques qui y sont associés ne peut se faire que moyennant des modèles théoriques et des idées de plus en plus précises sur la structure de ces centres.

Le présent article a pour objet de donner une base indispensable et un guide utile au chercheur expérimentateur. Il y trouvera les idées théoriques actuelles sur les processus électroniques dans la luminescence des cristaux ioniques. La première partie traite des états d'énergie des électrons dans le cristal parfait, dans le cristal pur coloré par ses défauts et enfin dans le cristal « activé » par

l'introduction d'ions étrangers. Nous y avons insisté sur la possibilité de formation d'excitons. La deuxième partie traite en toute généralité des processus internes de luminescence. Les méthodes expérimentales et les formules qui permettront de préciser la structure des centres en question ont été discutées d'après les idées actuelles. Notons qu'un modèle de configuration spatial a été proposé pour les pièges dans le réseau, tandis qu'un modèle plan est normalement utilisé pour les centres de luminescence et les pièges à électrons qui y sont associés. En plus de l'étouffement de la luminescence par effet de température, l'étouffement par l'effet des concentrations a été étudié plus particulièrement.

Cet article sera suivi d'un autre, où nous discuterons les données expérimentales sur la luminescence des halogénures alcalins purs et activés au Tl ([35]).

I — TYPES DE CRISTAUX

1.1 Cristal parfait

a) *La bande de conduction*

Appelons *cristal parfait*, un cristal où le réseau est sans défaut. Dans ce cas on peut décrire ([1,2]) les états d'énergie des électrons du cristal par deux méthodes différentes, celle de Bloch et celle de Heitler-London.

La méthode de Bloch donne les bandes d'énergie possibles pour *un* électron soumis au potentiel périodique du réseau et au champ moyen des autres électrons. L'électron est un *électron collectif* du réseau. La méthode de Heitler-London par contre considère les électrons attachés aux ions ou atomes qui sont amenés de l'infini à leur position dans le réseau. Dans les deux cas nous obtenons des bandes d'énergie.

Ces bandes d'énergie permettent une distinction facile entre cristaux conducteurs et isolants. Dans un isolant, nous avons une dernière bande entièrement remplie d'électrons et une première bande entièrement vide, ces deux bandes permises étant séparées par une large bande interdite. Les électrons dans la bande remplie ou *bande fondamentale*, ne peuvent que s'échanger sans donner de courant. Par contre des électrons excités dans la bande vide, ou *bande de conduction* peuvent se mouvoir librement et produire

un courant électrique sous l'action d'un champ extérieur. Dans un isolant cette excitation n'est possible que par absorption de radiation ultra-violette.

Dans un conducteur par contre nous avons une bande qui n'est que partiellement remplie; la moindre énergie d'activation suffit pour mettre les électrons dans la partie de la bande libre et permettre la conduction.

Les halogénures alcalins sont des cristaux à liaison ionique. Les états fondamentaux des ions M^+ et A^- du réseau forment des bandes entièrement remplies. *L'absorption fondamentale* dans l'utraviolet, a été expliquée ([3]) comme provoquant le passage d'un électron d'un ion négatif à l'ion positif voisin : $M^+ + A \rightarrow M + A$. Il suffit donc de supposer pour expliciter le modèle des bandes de Bloch ([4]) que la bande fondamentale est la bande A^- où on laisse un trou d'électron et que la bande de conduction correspond à l'état M.

L'absorption fondamentale dans les cristaux d'halogénures alcalins a été mesurée déjà avant 1930 par l'école de Pohl à Göttingen. Indiquons simplement la collection des résultats et des références dans les tables de Landolt-Börnstein ([5]). On trouve plusieurs maximums d'absorption, la position du premier maximum, (figure 1) dépend principalement de la nature de l'ion halogénure. Un accroissement de température fait descendre ce premier

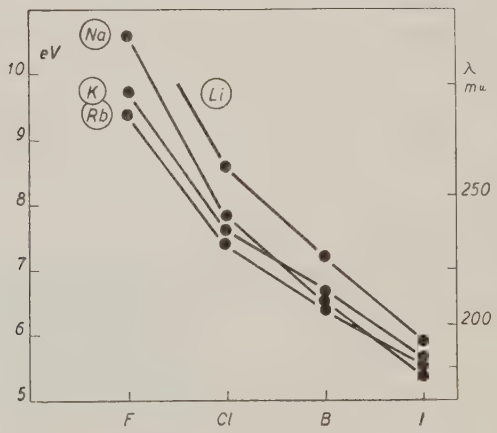


Fig. 1 — Position du premier maximum de l'absorption fondamentale.

maximum suivant une loi linéaire, ce qui sera dû à l'agitation thermique.

b) Les niveaux de l'exciton

Les deux méthodes citées ne donnent une description du cristal parfait qu'en première approximation.

Les électrons dans le continu d'ionisation des ions introduits dans le réseau, sont indépendants de ces ions et deviennent effectivement des *électrons collectifs*. Mais même si ce continu d'ionisation s'abaisse quand l'ion est introduit dans le réseau, il ne recouvrira pas nécessairement tous les états excités de l'ion. Nous devons donc nous attendre à trouver en dessous de la bande fondamentale, des bandes provenant de ces états excités, où l'électron reste lié à l'ion correspondant. La conduction de ces électrons est donc impossible.

Cette situation peut être décrite encore autrement, en considérant le trou d'électron laissé dans la bande fondamentale quand on excite un électron. D'après l'approximation de Bloch, l'électron est indépendant de ce trou d'électron, il se meut librement dans la bande de conduction. En réalité il y a une attraction quasi coulombienne entre le trou d'électron de charge positive et l'électron. L'électron reste lié à son trou, en tournant autour de celui-ci. La paire électron-trou d'électron qu'on appelle *exciton* ([6]) donne donc lieu à des *niveaux discrets d'énergie* analogues à ceux du positronium ou de l'atome d'hydrogène ([7]) une partie seulement de ces niveaux sera recouverte par le continu de la bande de conduction. Contrairement à la description précédente, l'électron n'est pas lié à un ion, mais se meut ensemble avec son trou à travers le réseau, mais évidemment ce déplacement ne crée aucun courant. D'ailleurs l'exciton peut être traité comme une « onde d'excitation » ou comme une seule particule avec une masse effective donnée ([8]).

L'énergie de l'onde d'excitation dépend de son nombre d'ondes ([9]) c'est-à-dire aux différentes énergies de translation de l'exciton dans le cristal.

Pour les halogénures alcalins, on admet que l'absorption dans les bandes d'excitation tombe dans le premier maximum de l'absorption fondamentale. Il semble en effet établi que cette

absorption ne donne pas de photoconductibilité ([10]), dans un cristal parfait (non coloré). Ici d'autres expériences seraient très utiles.

N'ayant observé aucune émission dans le cristal parfait d'halogénure alcalin, on avait admis une désexcitation non radiative par vibration thermique, donc par émission de phonons ([2]).

Notons cependant que pour beaucoup d'autres cristaux, tel le sulfure de cadmium, le nitrate d'uranyle, etc. on a trouvé un spectre d'émission du cristal parfait à basse température (luminescences de Ewles-Kröger) qui indique une structure de raies plutôt qu'une structure de bandes. Ces émissions ont été associées aux niveaux d'excitons ([11]), ou aux niveaux excités des ions, en dessous du continu d'ionisation ([12]).

Comme nous le montrerons, on a mis en évidence ces dernières années, quoique très indirectement, l'existence d'une *émission fondamentale* dans le réseau parfait des halogénures alcalins sous la forme de bandes diffuses, qui ne deviennent intenses qu'à basse température. La figure 2, résume les différentes transitions possibles dans un cristal parfait.

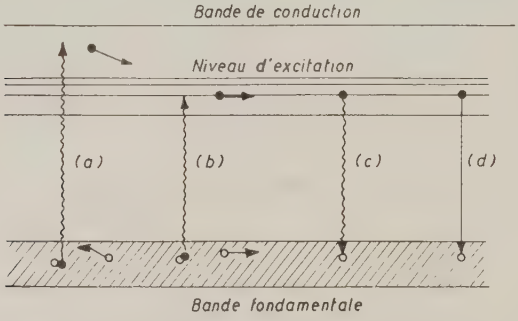


Fig. 2 — Schéma des bandes d'énergie dans un cristal isolant parfait, et des transitions possibles : l'absorption « fondamentale » qui « ionise » le cristal, crée des électrons et des trous d'électrons indépendants (*a*), ou « excite » le cristal, créant des excitons (*b*). L'émission « fondamentale » du réseau parfait (*c*) doit être possible, mais en général on a une désexcitation non radiative (*d*).

1.2. Cristal pur, coloré

Appelons *cristal pur*, un cristal qui ne contient pas de corps étrangers. Dans ce cas le réseau normal peut cependant être perturbé par des défauts internes du réseau, tels des trous d'ions ou des

ions en position interstitielle. Ce sont les *centres colorés*, dont les propriétés vis-à-vis des spectres d'absorption ont été étudiées très intensivement pour les halogénures alcalins. Nous référons simplement à différents articles de mise au point ([13] [14] [15] [16]).

A la figure 3 nous donnons la position des maxima des bandes d'absorption possibles pour les centres colorés, dans les halogénures du potassium. Les centres colorés ont donc pour effet d'introduire localement des niveaux intermédiaires entre la bande fondamentale et la bande de conduction.

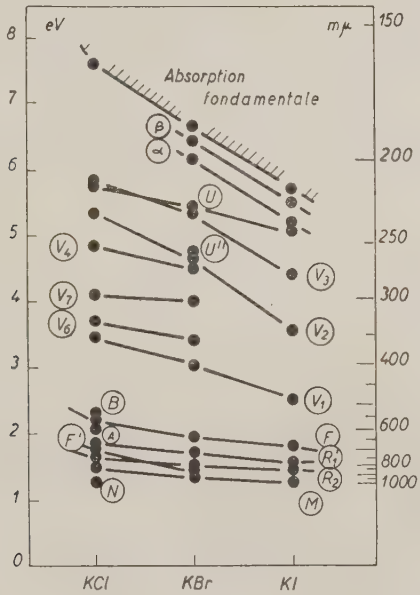


Fig. 3

Par ce fait ces cristaux deviennent des *semi-conducteurs*. On appelle semi-conducteurs, des cristaux dont la conductibilité électronique, nulle à basse température, augmente quand la température augmente suffisamment. Pour les halogénures alcalins colorés nous pouvons encore faire la distinction, entre deux espèces de semi-conducteurs. Celle où l'on a un électron dans un niveau près de la bande de conduction, et celle où on a un trou d'électron dans un niveau proche de la bande fondamentale. On a l'habitude

de considérer ces niveaux d'après leurs propriétés d'absorption au centre coloré tout simplement, ou encore suivant leurs propriétés de *pièges*. Les électrons et les trous d'électrons y restent capturés en général un certain temps.

La figure 4 montre comment on peut exciter ou « remplir » ces pièges, par absorption de lumière, (b, c, b'). Pour « vider » ces pièges, il faut que l'électron gagne l'énergie suffisante pour sortir du piège dit de « profondeur » E, soit par activation thermique soit par une stimulation à l'infra-rouge (e, e'). Bien que peu probable la désexcitation radiative ou non radiative (f, f') sera en général possible.

Les processus de désexcitation dans les centres colorés mêmes ont encore été peu étudiés. La luminescence du centre F a cependant été mise en évidence récemment, et un modèle en coordonnées de configuration a été donné ([17]). Les luminescences observées dans les cristaux purs sont probablement dues uniquement à la présence de centres colorés ([34]).

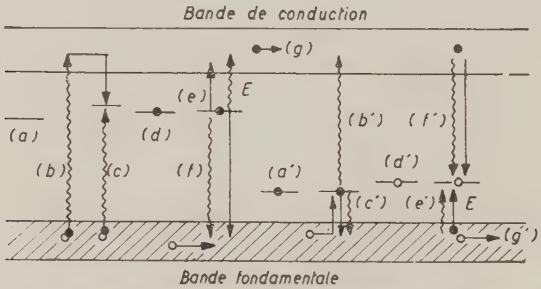


Fig. 4 — Schéma des différentes transitions possibles en présence de pièges. Les niveaux (a, a') deviennent des pièges à électrons ou à trous d'électrons (d, d') par absorption de lumière (b, c, b'). Les pièges sont vidés par activation thermique ou par stimulation à l'infra-rouge (e, e'), donnant la possibilité d'un courant d'électrons ou de trous d'électrons (g, g'). La désexcitation radiative ou non radiative (f, f') sera peu probable.

1.3. Cristal activé

La luminescence d'un cristal est fortement « activée » si on ajoute au cristal pur des ions ou atomes étrangers, tels le Cu, Mn, Pb, Ag, Tl, etc. en concentration plus ou moins grande; l'introduction d'un tel ion en un point du réseau, donne lieu à une série de bandes d'absorption et d'émission caractéristiques;

c'est le *centre de luminescence* par excellence, bien qu'on appelle centre de luminescence tout point du réseau parfait ou perturbé où une luminescence est possible. Pour les halogénures alcalins nous pouvons encore donner la référence générale citée (5) mais nous considérons principalement le cas du centre Tl, qui est le mieux étudié. Nous exclurons dans cet exposé, l'étude de centres « sensibilisateurs » et de centres « poison », qu'on peut rencontrer en étudiant la luminescence d'un grand nombre de cristaux autres que les halogénures alcalins.

Mais puisque parmi les différents niveaux de l'ion activateur, il y a aussi bien des niveaux à transition non permise, que des niveaux à transition permise, nous avons au centre de luminescence même, des niveaux qui peuvent être des pièges.

2 — LES PROCESSUS INTERNES DE LA LUMINESCENCE

2.1. Excitation

a) Par *absorption caractéristique* de lumière visible ou ultraviolette, on excite directement les électrons dans un des niveaux supérieurs d'un centre d'activateur ou d'un centre coloré, donc dans un niveau d'émission ou dans un piège.

b) Par *absorption fondamentale* de lumière ultraviolette ou de rayons X mous on excite les électrons dans les niveaux d'excitation ou dans le continu de la bande de conduction.

c) Par *irradiation*, au moyen de rayons cathodiques, de rayons X, de rayons gamma et d'autres radiations nucléaires, on ionise le cristal. Même si les électrons peuvent être enlevés aux couches internes, ou s'ils sont excités au dessus de la bande de conduction, il ne reste, après un temps inférieur à 10^{-9} sec, qu'un ensemble d'électrons très énergétiques dans la bande de conduction.

Chaque fois on crée en même temps et en nombre égal à celui des électrons, un ensemble de trous d'électron dans la bande fondamentale.

2.2. Transfert de l'excitation

a) Les *électrons* dans la bande de conduction (et les trous dans la bande fondamentale) peuvent se mouvoir par conduction dans cette bande. Mais l'énergie des électrons se perd rapidement par

des diffusions répétées sur les imperfections du réseau et en produisant des vibrations thermiques du réseau.

En *électroluminescence*, l'énergie de l'électron est entretenue davantage, par l'action d'un champ électrique appliqué extérieurement.

L'électron (ou le trou de l'électron) peut donc parcourir des distances plus grandes et s'écarter suffisamment du piège d'où il provient éventuellement, pour ne plus y retomber.

En effet quand l'électron (le trou de l'électron) a perdu assez d'énergie, il tombe dans le piège, ou le centre de luminescence, dans le voisinage duquel il se trouve. Si nous supposons que la partie basse de la bande de conduction (ou la partie haute de la bande fondamentale) seule est perturbée par la présence d'un défaut du réseau, l'interaction avec le centre sera faible, et il n'y aura que des diffusions tant que l'énergie de l'électron (ou du trou d'électron) est élevée.

b) Les *excitons*, c'est-à-dire les électrons qui pendant l'excitation sont restés liés à leur trou d'électron, ou les électrons excités plus haut, mais qui ont perdu assez d'énergie pour s'être lié à un trou d'électron dans la bande fondamentale, ces excitons peuvent se mouvoir également à travers le cristal, comme nous avons déjà dit. Les excitons aussi seront finalement absorbés dans des centres.

c) Nous devons considérer encore le *transfert radiatif* où un quantum de lumière émis par un ion excité, est absorbé par un autre ion, ou encore simplement le *transfert par résonance quantique*, qui peut avoir lieu même si les transitions en question sont interdites.

d) Le *transfert thermique*, par émission et absorption de phonons dans le réseau, déformant celui-ci, ne peut pas être exclu.

e) Dans le cas de la luminescence sensibilisée par exemple, on a pu rendre compte des phénomènes de transfert par des diagrammes de configuration ([18]); cela revient au fond à une combinaison des deux processus précédents.

2.3. Declin exponentiel ou hyperbolique

L'intensité de la luminescence émise à l'instant t dépend du nombre n d'électrons excités dans des centres de luminescence à cet instant.

$$I(t) = -dn/dt$$

Si n_o est le nombre d'électrons excités à l'instant initial, le nombre n diminue par suite de la recombinaison des électrons avec les trous d'électron laissés dans la bande fondamentale. Cela est possible suivant deux processus différents ([2, 11]).

a) Dans la *luminescence bimoléculaire*, les (n) électrons se recombinent avec les (n) trous d'électron, ceux-ci étant indépendants les uns des autres. On a

$$-dn/dt = K n^2 \tag{1}$$

Par intégration on trouve que l'intensité décroît dans le temps suivant

$$I(t) = I_o/[1 + t\sqrt{I_o K}]^2 \tag{2}$$

et pour $t \gg 1/\sqrt{I_o K}$:

$$\ln I(t) = -2 \ln t - \ln K \tag{3}$$

Cette décroissance hyperbolique de la luminescence se présente donc, quand, par absorption fondamentale ou par irradiation, on a provoqué l'ionisation du cristal. Le temps de déclin, c'est-à-dire le temps pendant lequel l'intensité a diminué de moitié, dépend de l'intensité initiale :

$$\tau = (\sqrt{2} - 1)/\sqrt{I_o K} \tag{4}$$

b) Dans la *luminescence monomoléculaire*, les électrons seuls entrent en réaction, c'est-à-dire, ils se recombinent automatiquement avec le trou d'électron que chacun a laissé dans la bande remplie et auquel il reste constamment lié. Dans ce cas on a :

$$-dn/dt = Kn \tag{1'}$$

donc

$$I(t) = I_o\, e^{-Kt} \tag{2'}$$

et

$$\ln I(t) = \ln I_o - Kt \tag{3'}$$

On trouve ce déclin exponentiel, quand on a formation d'excitons directement par absorption dans les bandes d'excitation, ou une excitation directement dans les niveaux d'émission du centre de luminescence par absorption caractéristique. Le temps de déclin est simplement donné par

$$\tau = 1/K \tag{4'}$$

c) Puisqu'il y a toujours un certain nombre (ν) de pièges vides

dans le cristal, le déclin sera toujours exponentiel après un temps suffisamment long. Quand il y a ionisation, il ne sera hyperbolique qu'au début et cela si l'intensité initiale I_o est très élevée. En effet on aura l'équation suivante

$$-dn/dt = K n\ (n + \nu) \qquad (1'')$$

Qui admet comme solution

$$n = \nu\ (1 + \nu/n_o\ e^{\nu K t} - 1)$$

Initialement, si $n_o \gg \nu$, on retrouve le déclin hyperbolique (2) Après un temps assez long, $n \ll \nu$ et on trouve :

$$I(t) = \frac{k\ \nu^2}{1 + \nu/n_o}\ e^{-\nu K t}$$

d) Les formules précédentes s'appliquent au cas où l'émission de lumière a lieu dans des centres de luminescence qui sont tous de même nature. S'il y a plusieurs espèces de centres de luminescence ou plusieurs possibilités d'émission dans un même centre de luminescence, on aura évidemment une superposition des lois précédentes et cela suivant les processus en question. K est le seul facteur qui dépend de la nature des centres de luminescence.

Cette possibilité des superpositions et l'effet des pièges cités font qu'en pratique il est très difficile de décider sur la nature du processus en question. Malgré les expériences nombreuses, on court toujours le risque d'expliquer tous les résultats d'après l'idée qu'on se fait, en adaptant les constantes.

Souvent aussi, même pour des cas simples, l'expérience ne permet pas de distinguer entre déclin hyperbolique et exponentiel. En général, on prend un déclin exponentiel comme bonne approximation. Toutefois, l'ensemble des expériences sur différents cristaux démontre suffisamment bien l'existence des différents modes de luminescence étudiés.

2.4. Fluorescence et phosphorescence

a) Quand on excite un cristal, une partie des électrons tombe directement dans des niveaux à partir desquels l'émission est possible. Dans ce cas le facteur de probabilité K est une constante qui dépend de la durée de l'excitation vers le centre de luminescence et de la durée de vie du niveau d'émission, celle-ci est de l'ordre de 10^{-8} sec pour une transition permise.

Le temps de déclin de la luminescence (4 et 4') déterminé par K, sera donc indépendant de la température et toujours d'une fraction de seconde seulement (10^{-8} à 10^{-4} sec). Aussi cette luminescence s'arrête-t-elle pratiquement avec l'arrêt de l'excitation. C'est le cas de la *fluorescence*.

b) Les pièges sont des niveaux à transition interdite, un électron capturé dans un piège de « profondeur » E, y reste jusqu'à ce qu'il a acquis suffisamment d'énergie, par vibrations thermiques, pour en sortir. En supposant une répartition des énergies des électrons suivant la loi de Maxwell-Boltzmann, la probabilité pour l'électron, de sortir du piège est donnée par

$$K = \mathrm{S}\, e^{-\mathrm{E}/k\mathrm{T}} \tag{5}$$

Ici T désigne la température absolue du cristal, qu'on remplace par

$$\mathrm{T}_{eff} = \theta \coth \theta/\mathrm{T} \tag{20}$$

afin de corriger pour l'énergie au zéro absolu $k\,\theta$. k est la constante de Boltzmann et S le facteur de fréquence. S est supposé être une constante pour un niveau donné, variant entre 10^7 et 10^{13} sec^{-1}. Son interprétation n'est pas univoque ([11]) mais elle est certainement liée à la fréquence de vibration de l'électron dans le piège.

Dans le cas où K dépend de la température, les lois de déclin (2 et 2') sont encore valables; il suffit d'y remplacer K par l'expression ([5]), l'intensité intiale y est donnée par

$$\mathrm{I}_o = n_o\, \mathrm{S}\, e^{-\mathrm{E}/k\mathrm{T}} \tag{6}$$

Le temps de déclin de la luminescence émise, quand des électrons libérés par agitation thermique, d'un piège de profondeur E, tombent dans un niveau d'émission, diminue quand la température monte. Il peut être de l'ordre de la seconde, de minutes, d'heures ou même de jours, suivant la profondeur du piège et la température du cristal. C'est le cas de la *phosphorescence*. Elle continue donc quand l'excitation est arrêtée. Pour un déclin exponentiel on a (4') et

$$\ln \tau = \mathrm{E}/k\mathrm{T} - \ln \mathrm{S} \tag{6'}$$

La figure 5 résume les processus électroniques pour différents modes de luminescence. Remarquons que l'on peut considérer

de plus les deux luminescences (f et f') de la figure 4 pour l'électron ou le trou d'électron.

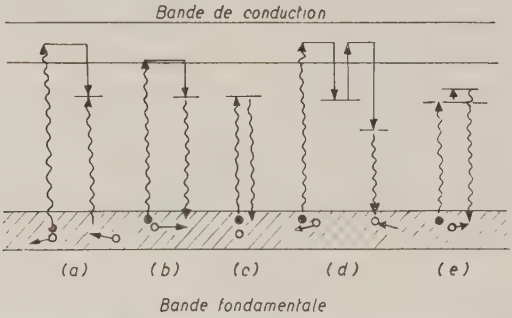


Fig. 5 — Schéma des processus électroniques pour différents modes de luminescence.
Fluorescence : (*a*) bimoléculaire par ionisation du cristal, (*b*) monomoléculaire par formation d'excitons et (*c*) monomoléculaires par absorption.
Phosphorescence : (*d*) bimoléculaire due à des pièges dans le réseau et (*e*) monomoléculaire due à des pièges dans le centre de luminescence.
Erratum : Changer, dans le schéma (*a*) le sens de la flèche ondulée de droite.

2.5. Thermoluminescence

On excite le cristal à basse température, on arrête l'excitation, puis on réchauffe le cristal à la vitesse $\beta = dT/dt$. Les électrons dans des pièges de profondeur E, seront libérés quand on a atteint une température suffisante. A cette température la phosphorescence émise sera d'intensité maximum; à température plus élevée en effet, elle diminue parce que tous les pièges sont vidés. En supposant (en première approximation) une phosphorescence à déclin exponentiel, il suffit d'intégrer l'équation (1′) en tenant compte de (5) pour trouver ([21]) la courbe de thermoluminescence (glowcurve) :

$$I(T) = I_o\, e^{-\left(\frac{E}{kT} + \frac{S}{\beta}\int_{T_o}^{T} e^{-E/kT}\, dT\right)} \qquad (7)$$

Cette courbe présente un maximum d'intensité pour une température T_G qui dépend de β, de E et de S :

$$\frac{E}{k\,T_G} = \ln \frac{S k\, T_G^2}{\beta\, E} \qquad (7')$$

On arrive à la formule approximative

$$T_G = 5410 \frac{E\ (ev)}{2{,}085 + \ln (S/\beta\ E)} \qquad (7'')$$

La température T_G et donc la résolution des différents maxima s'il y a plusieurs groupes de pièges de nature différente, est augmentée quand on utilise une vitesse de chauffage plus élevée.

En admettant la valeur moyenne $S = 10^9\ sec^{-1}$ et un β de quelques degrés par sec on peut se référer à la formule suivante ([22]) qui est cependant assez approximative :

$$E = 21\ k\ T_G \qquad (7''')$$

La vitesse choisie β sera cependant limitée par la vitesse d'enregistrement des appareils de mesure. Il existe évidemment une relation entre le temps de déclin de la phosphorescence et la température T_G. Pour le déclin exponentiel elle s'écrit ([23]) :

$$\ln \tau = \frac{T_G - T}{T} \ln S + \frac{T_G}{T} \ln \frac{k\ T^2_G}{\beta E} \qquad (8)$$

La mesure de τ à différentes températures, d'après la formule (6′) et la mesure de T_G dans la courbe de thermoluminescence (formule 7 à 7′′′) permettent de préciser la profondeur E et éventuellement le facteur de fréquence S pour les différents pièges du cristal étudié ([24]). La formule de Booth ([24]) permet de trouver E sans hypothèses sur S, par la mesure des thermoluminescences seules avec deux valeurs différentes de β.

2.6. Modèle de configuration du centre de luminescence

Comme *centre*, nous considérons le point distingué du cristal, par exemple là où manque un ion du réseau normal, là où un ion se trouve en position interstitielle, ou encore là où un ion étranger a remplacé un ion du réseau normal, ainsi que le voisinage du réseau qui est encore perturbé par le défaut introduit.

L'idée des centres de luminescence est déjà ancienne ([25]). Elle a été confirmée par l'analogie des spectres d'absorption et d'émission d'ions activateurs en solution liquide et en solution cristalline. Dans le premier cas il y a formation de complexes moléculaires autour de l'ion introduit.

Considérons pour fixer les idées, le cas des halogénures alcalins

activés au Tl^+. En première approximation le centre sera formé par l'ion Tl^+ et les six ions négatifs voisins d'halogénure dans le cristal, qui est à maille cubique. En solution il y aurait formation du complexe $Tl^+ Cl_4^-$ par exemple dans le NaCl liquide ou même du NaCl en solution liquide.

Comme pour les molécules on a donc essayé d'appliquer aux centres cristallins, l'idée d'un diagramme d'énergie en coordonnées de configuration. Ce procédé n'est entièrement satisfaisant que pour des molécules binaires, où on porte les courbes d'énergie potentielle en fonction de la position des deux noyaux de la molécule. Toute molécule plus complexe et tout centre cristallin peut présenter une symétrie plus ou moins grande autour d'un point choisi, mais présentera toujours des directions privilégiées dans l'espace. On devrait donc faire un diagramme de configuration spatial, cela est pratiquement irréalisable. Pour cela on choisit pour le centre cristallin une seule coordonnée de configuration dans un diagramme plan. On suppose donc un seul mode de vibration, celui du mouvement radial.

Pour le cas du centre Tl^+ par exemple, on choisira en première approximation, la distance x de l'ion Tl^+ aux six ions Cl^- voisins dans un cristal de NaCl activé au Tl. On peut choisir encore les déplacements Δx des six ions Cl^- par rapport à leur position dans le réseau non perturbé. On néglige ainsi l'effet de l'orientation spatiale et les déformations du réseau pour les ions plus éloignés. Il est probable que la perturbation s'étend à une dizaine d'ions autour de l'ion étranger. On peut tenir compte encore de cette situation en donnant à la coordonnée de configuration une interprétation plus large.

Considérons l'état fondamental e_0 et l'état excité e_1 à transitions permises. En général la distance d'équilibre $\overline{x_1}$ pour l'état excité sera différente de la distance d'équilibre $\overline{x_0}$ pour l'état fondamental. Les courbes d'énergie potentielle qui tiennent compte des vibrations thermiques des noyaux du centre, sont données par des courbes quasi-paraboliques dont le minimum se trouve à la position d'équilibre. Pour chaque état les niveaux de vibration sont supposés être occupés à une température donnée suivant la loi de Maxwell-Boltzmann (5).

La figure 6 donne les relations entre le spectre d'absorption et le spectre d'émission. D'après le principe de Franck-Condon, les transitions ont lieu en maintenant fixes les configurations relatives

des noyaux du centre. Le déplacement relatif des deux paraboles explique la règle de Stokes déjà ancienne, qui disait que la longueur d'onde de la luminescence émise est plus grande que la longueur d'onde de la lumière absorbée dans un cristal.

L'excès d'énergie est dissipé en vibrations thermiques du réseau, tout en réalisant le réarrangement de la configuration du centre.

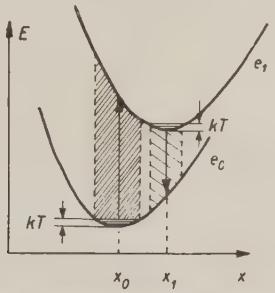


Fig. 6 — Diagramme des niveaux d'énergie du centre de luminescence en coordonnées de configuration ainsi que des bandes d'absorption et d'émission.

Pour le spectre d'émission (le raisonnement serait analogue pour le spectre d'absorption) Vlam ([26]) et Williams ([20]) ont montré par un calcul assez direct qu'on obtient une bande de forme gaussienne, quelle que soit la température. A basse température on a

$$I(\nu) = A\ \nu^4 \exp\left[-B\ (\nu - \nu_o)^2\right] \qquad (9)$$

où ν_o est la fréquence au maximum d'intensité et où A et B sont des constantes, B dépend des constantes de raideur des oscillateurs harmoniques e_0 et e_1. A basse température la bande d'émission conserve une certaine largeur, à cause de l'énergie au zéro absolu dans l'état e_1. Quand la température croît, la largeur de la bande augmente, les niveaux de vibrations plus élevés de e_1 interviennent. La largeur à demi hauteur est donnée par

$$H(T) = H(O)\ (\mathrm{cotgh}\ h\ \nu_{el}/2kT)^{1/2}\ \sqrt{T} \qquad (9')$$

où ν_{el} est la fréquence propre de vibration de l'oscillateur e_1 en première approximation ($kT \gg h\ \nu_{el}$) on trouve donc que la largeur est proportionnelle à la racine carrée de la température. Aussi l'intensité totale émise, reste-t-elle constante pour différentes températures.

En pratique cependant ([26]) on ne peut pas distinguer entre les lois

$$I(\nu) = A \exp [- B (\nu - \nu_o)^2]$$
$$I(\lambda) = A \exp [- B (\lambda - \lambda_o)^2]$$
$$n(\nu) = A \exp [- B (\nu - \nu_o)^2]$$

qui sont toutes pratiquement gaussiennes. Ici $n = 1/h\nu$ est le nombre de photons émis. On aura des lois analogues pour les bandes d'absorption. Klick ([26']) a insisté sur le fait qu'on obtient une bande d'émission même à très basse température et a indiqué une méthode expérimentale pour la construction des courbes de configuration. On devra utiliser un « *modèle de configuration* » partout où on veut expliquer davantage les processus électroniques des transitions, que ce soit dans un centre de luminescence ou dans un piège. Il faut donc l'appliquer aussi bien pour les centres d'activateur que pour les centres colorés qui perturbent le réseau cristallin et même pour se rendre compte des transitions dans un cristal pur, où le centre se forme autour de l'électron suffisamment freiné, ou de l'exciton considéré. Ceci est démontré par le fait qu'on a des bandes d'émission à basse température.

2.7. Modele de configuration des pieges

Le piège est dû à la présence d'un niveau e_2 à transition interdite. Nous devons distinguer deux espèces de pièges.

a) Les pièges associés à un centre de luminescence, soit que le niveau à transition interdite appartienne à l'ion activeur introduit dans le réseau, comme c'est le cas pour l'ion Tl^+, soit qu'il provienne de la déformation des niveaux d'énergie dans la partie du réseau voisine de l'ion introduit.

b) Les pièges qui ne sont pas associés directement à un centre de luminescence, mais qui se trouvent au dessous de la bande de conduction. Ces pièges sont associés aux centres colorés.

Dans le premier cas, l'électron du piège e_2, passe dans le niveau e_1 duquel la transition vers le niveau fondamental e_0 est permise. La phosphorescence est monomoléculaire. Un diagramme de configuration plan est entièrement satisfaisant. La figure 5 (*a*), montre que l'énergie d'activation thermique qui définit la « profondeur » du piège, est inférieure à l'énergie de « stimulation » par absorption de lumière infra-rouge $h\nu$.

Dans le deuxième cas, on est obligé de considérer un modèle de

configuration spatial. Le piège est représenté par une surface d'énergie potentielle qui est en première approximation un paraboloïde. L'électron reste lié localement. L'état, dans lequel il suffit d'exciter l'électron pour permettre son mouvement à travers le cristal, sera représenté en première approximation par une surface d'énergie potentielle en cylindre parabolique. Cet état sera celui d'un électron libre de la bande de conduction ou plus probablement encore, celui d'un électron des bandes d'excitation, qui est lié dans un exciton. L'énergie de cet électron sera toujours donnée par un oscillateur en translation.

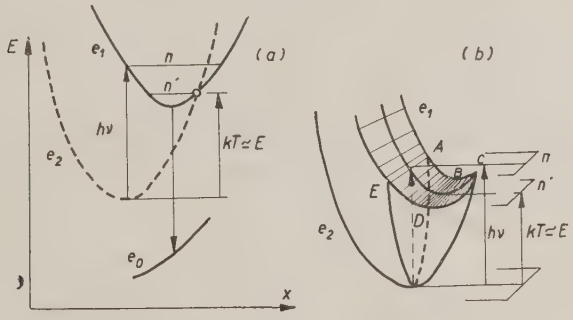


Fig. 7 — Modèle de configuration d'un piège (*a*) associé à un centre de luminescence (modèle plan), (*b*) en-dessous de la bande de conduction (modèle spatial). L'énergie de stimulation infra-rouge hν. Dans le piège (*b*) la recapture est plus probable pour une stimulation infra-rouge.

La figure 7 (*b*) montre que dans ce deuxième cas, la profondeur E du piège est déterminée par le fond du cylindre, contrairement au cas (*a*). L'énergie d'activation thermique est toujours inférieure à l'énergie de stimulation infra-rouge. La définition générale de la profondeur du piège E serait la suivante : c'est l'énergie minimum qui permet de passer du niveau en question (e_2) dans un autre niveau (e_1). Des énergies plus grandes évidemment le permettent aussi. Rappelons que le maximum dans les courbes de thermoluminescence est dû au fait que la densité de pièges remplis diminue progressivement avec leur évacuation. Dans ce deuxième cas (*b*) les électrons libérés du piège tombent ensuite dans des centres de luminescence du réseau ou dans d'autres pièges. La phosphorescence sera bimoléculaire. Ces pièges doivent jouer un grand rôle dans la luminescence des cristaux tels que le ZnS, etc. où la bande de

conduction est beaucoup plus rapprochée de la bande fondamentale que dans les cristaux d'halogénures alcalins; l'excitation dans celle-ci étant donc plus facile.

L'expérience ([11]) montre plus de phosphorescences résiduelles après stimulation optique qu'après activation thermique. L'électron stimulé possède évidemment une énergie cinétique plus grande, mais sa portée plus grande ne permet pas d'expliquer une recapture plus fréquente dans d'autres pièges, s'il y a distribution uniforme. Ce n'est possible que si le piège se trouve dans le voisinage immédiat d'un centre de luminescence qui absorbe les électrons peu énergétiques d'activation thermique. Mais cette situation peut être assimilée au premier cas cité. Si le piège est indépendant des centres de luminescence et pour une distribution quasi uniforme de pièges et de centres de luminescence, cette explication n'est pas possible. Il faut supposer que l'électron stimulé (à l'infra-rouge), retombe plus facilement dans le piège qu'il vient de quitter, que l'électron activé thermiquement. Le modèle de configuration spatial de la figure 7(*b*) rend compte de cette situation. Un modèle plan ne le pourrait pas. Les états e_2 et e_1 ont en commun la courbe ABCDE, pour l'électron stimulé dans le niveau n et perdant de l'énergie par vibrations thermiques, tandis qu'on a uniquement les points B et D, pour l'électron activé dans le niveau n'. Les probabilités de recapture seront donc bien différentes.

2.8. Etouffement thermique de la luminescence

L'intensité de la luminescence émise peut dépendre fortement de la température du cristal; cela est dû à un étouffement de la luminescence par la contribution d'une désexcitation non radiative. Séparons, pour la clarté, le cas de la fluorescence et de la phosphorescence.

a) Le modèle de configuration du centre de luminescence (figure 6) a permis d'affirmer que l'intensité totale de *fluorescence* émise, est indépendante de la température. Cela n'est plus vrai quand la température est très élevée, en effet le niveau d'émission e_1 et le niveau fondamental e_0 se couperont en un point A, et le niveau e_1 sera de profondeur E par rapport à ce point. Comme l'indique la figure 8, à une température T où kT est de l'ordre de E, une partie des électrons excités dans le niveau d'émission, passent au niveau fondamental par le point A sans émission de lumière

mais uniquement par émission de phonons. Dans le niveau fondamental l'électron ne conservera que son énergie de vibration thermique kT.

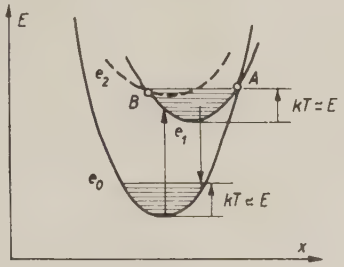


Fig. 8 — Etouffement thermique de la fluorescence.

Si K_1 est la probabilité d'émission de lumière et K_2 la probabilité de désexcitation non radiative, le rendement de luminescence

$$\eta = \text{I(émise)/I(excitatrice)} = K_1/(K_1 - K_2) \qquad (10)$$

Si l'intensité excitatrice est maintenue constante, et puisque K_1 est constante tandis que K_2 dépend de la température suivant (5), on trouve pour l'intensité émise

$$\text{I(T)} = \text{I(0)}/(1 + e^{-\text{E}/kT}) \qquad (11)$$

La mesure de cette courbe permet facilement de mesurer E ([27]).

On trouve une formule exactement analogue à (11) si l'étouffement de la fluorescence a lieu, par suite d'un passage de l'électron du niveau d'émission dans un niveau de transition défendue e_2. La barrière de potentiel pour passer dans le piège serait également représentée par la profondeur E vis-à-vis du point B (fig. 8).

b) L'intensité émise dans le cas des phosphorescences dépend de la température de par elle même (2.4*b* et 2.5).

Quand la température augmente, le déclin est plus rapide, et l'intensité initiale augmente d'après (6) :

$$\text{I}_o = n_o \, \text{S} \, e^{-\text{E}/kT}.$$

La thermoluminescence (7) correspond aux phosphorescences quand l'excitation est arrêtée.

Mais pour la phosphorescence on peut également avoir un étouffement thermique, d'après le processus suivant. L'électron

dans le piège e_2 passe en A pour une énergie d'activation E_1 dans le niveau d'émission e_1 (fig. 9). Mais il passe en B, pour une énergie d'activation E_2 au niveau fondamental e_0 par désexcitation non radiative. Le raisonnement précédent et la formule (10) restent

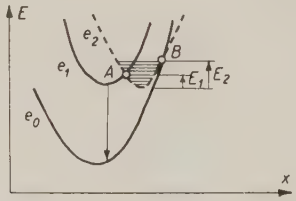


Fig. 9 — Etouffement thermique de la phosphorescence.

valables. Mais maintenant K_1 et K_2 dépendent de la température suivant (5)

$$K_i = S_i \, e^{-E_i/kT}$$

et on trouve

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + C \, e^{-(E_2 - E_1)/kT}} ; \; C = S_1/S_2. \qquad (12)$$

Pour $E_2 < E_1$, donc quand le niveau d'émission est le plus bas, l'intensité diminue quand la température augmente et inversement. Pour $E_2 > E_1$, quand le niveau d'étouffement est le plus bas, l'intensité augmente quand la température augmente et inversément.

Remarquons qu'on n'aura des maximums et des minimums que si un troisième niveau intervient.

2.9. Etouffement de la luminescence par effets de concentration

Si on suppose que les centres de luminescence sont seulement formés par l'introduction d'ions activateurs, l'intensité de la lumière émise doit dépendre de la concentration de ces ions activateurs dans le réseau. Nous écartons le cas des sensibilisateurs et des centres poisons, qui peuvent être formés par l'introduction d'autres ions étrangers.

Seitz ([28]) a montré que l'augmentation de l'intensité émise avec la concentration C en activateur peut être linéaire ou parabolique. Elle est linéaire, pour les niveaux à transition permise. Pour les

niveaux à transitions interdites, la transition devient permise seulement quand la symétrie autour de cet ion est perturbée, par la formation de paires d'ions activateurs, donc pour de grandes concentrations en activateur. On a évidemment une loi en C^2. Yuster and Dellbeck ([21]) ont démontré expérimentalement ces lois pour l'absorption.

Mais on observe par contre pour le niveau à transition permise, aux concentrations élevées, une saturation et même une diminution de l'intensité de luminescence. Kallmann ([30]) a proposé la formule semi-empirique valable également pour les scintillateurs organiques.

$$I(C) = \left(\frac{1}{1 + mC}\right)\left(\frac{rC}{1 + sC}\right) \qquad (13)$$

où m, r; et s sont des constantes.

Nous avons dans un autre article ([31]) dérivé théoriquement cette formule, qui s'applique à la région de réponse linéaire par rapport à l'énergie de radiations nucléaires incidentes. Il suffisait pour cela de supposer que la probabilité de capture dans un piège associé au centre de luminescence augmente avec la concentration C de ceux-ci, pour un électron qui se trouve déjà dans ce centre de luminescence. Si l'absorption se fait dans la bande de conduction, les électrons sont transférés aux pièges (probabilité a) ou aux centres de luminescence (probabilité C) donc

$$\frac{\text{I (abs. centre de lum.)}}{\text{I (abs. fondamentale)}} = \frac{b\,C}{a + b\,C}$$

Au centre de luminescence, il y a émission (probabilité K_1) et étouffement (probabilité K_2)

$$\frac{\text{I (émission)}}{\text{I (abs. centre de lum)}} = \frac{K_1}{K_1 + K_2}$$

Si K_2 est proportionnel à C, on trouve donc la loi (13). Or K_2 dépend de la barrière de potentiel E pour le passage au niveau des émetteurs ou au niveau fondamental. Il suffit de supposer que la barrière E est diminuée par la présence d'autres centres de luminescence dans le voisinage. Plusieurs théories seraient possibles. Johnson and Williams ([32]) considèrent une série d'énergies d'activation E_z possibles. E_z correspond au centre formé par un ion

activateur et un autre, le plus proche qui se trouve au $(Z + 1)^{ième}$ nœud. Si r est la distance entre ces ions

$$E_z = E_\infty \ [1 - \exp(-a\,r)], \quad a = C'^e.$$

Si C_z est la concentration des différents centres ainsi considérés, l'intensité de luminescence sera proportionnelle à

$$I(C) \sim \Sigma_z \frac{C_z}{1 + (S/k)\, e^{-E_z k/T}}$$

Dexter et Schulmann [33] ont proposé une théorie de l'étouffement par effet de concentration, en se basant sur le transport d'énergie dans le réseau. Ces théories, risquent cependant de tout expliquer par l'excès des constantes introduites.

2.10. Autres methodes auxiliaires

a) Pour étudier les processus de luminescence et pour arriver à une représentation adéquate de la structure des centres de luminescence, il est très utile d'étudier la corrélation entre lumière absorbée et lumière émise. On peut mesurer dans ce but, en plus des spectres d'absorption et d'émission les « *spectres d'excitation* », où on donnera l'intensité émise en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice.

Notons que les spectres d'émission et les spectres d'excitation, peuvent dépendre de la température 1) à cause de la lumière de phosphorescence qui devient plus importante quand la température augmente, et qu'on ne peut écarter si on utilise un enregistrement lent, comme par plaques photographiques. Si on utilise une source excitatrice pulsée et un moyen d'enregistrement rapide, cellule photoélectrique ou photomultiplicateur, on peut éventuellement distinguer entre fluorescence et phosphorescence. Mais l'intensité totale dans la « scintillation » émise, dépend encore, par l'intermédiaire de la constante d'intégration utilisée, des phosphorescences comprises dans cet intervalle. Or le déclin étant plus rapide à température élevée, on mesurera de plus en plus de composantes de phosphorescence. Il faudrait donc prendre une constante d'intégration très petite, de l'ordre de 10^{-8} sec. La donnée de la bande d'absorption et d'émission dans un niveau déterminé, aideront à construire le modèle de configuration du centre de luminescence.

b) Les mesures de photoconductibilité, en fonction de la longueur

d'onde de la lumière excitatrice sont souvent très utiles, de même que les mesures de conductibilité pour les électrons libérés des pièges par stimulation infra-rouge, et éventuellement par activation thermique. Ceci permettrait ([34]) notamment de mieux distinguer les pièges du réseau de ceux qui sont associés à un centre de luminescence.

Indiquons pour terminer encore différentes références générales ([33]).

Nous remercions vivement Mr. le Professeur M. de Hemptinne pour la direction et l'encouragement dans ce travail. Nous remercions également l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires, pour l'octroi d'une bourse.

BIBLIOGRAPHIE

([1]) F. Seitz : The modern theory of solids. Mc. Graw Hill (40).
([2]) N. F. Mott and R. W. Gurney. Electronic processes in ionic cristals Intern. Series of Monogr. on Physics (40,53).
([3]) R. Hilsch and R. W. Pohl, *Zeits. Phys.*, **59**, 812 (30).
H. Fesefeldt, *Zeits. Phys.*, **64**, 623 (30).
E. G. Schneider and H. M. O'Bryan, *Phys. Rev.*, **51**, 293 (37).
A. von Hippel, *Zeits. Phys.*, **101**, 680 (36); *J. appl. phys.*, **8**, 815 (37).
Seits F., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 74 (39).
([4]) S. C. Curran, Luminescence and the scintillation counter. Butterworth sc. Publ. (53).
([5]) Tables Landolt-Börstein, Zahlenwerte und Funktionen Band I, Teil 4 : Kristalle. Springer Verlag (55).
([6]) J. Frenkel, *Phys. Rev.*, **37**, 17, 1276 (31).
B. Peierls, *Ann. Phys.*, **13**, 905 (32).
([7]) G. Wannier, *Phys. Rev.*, **52**, 191 (37).
([8]) J. Franck and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **6**, 861 (38).
([9]) W. R. Heller and A. Marcus, *Phys. Rev.*, **84**, 809 (51).
([10]) J. N. Ferguson, *Phys. Rev.*, **66**, 220 (44).
L. Apker and E. Taft, *Phys. Rev.*, **79**, 964 (50); **81**, 698 (51); **82**, 814 (51).
([11]) M. Curie et D. Curie ; questions actuelles en luminescence cristalline. Edition de la rev. d'optique théor. et instr. Paris (56).
([12]) J. T. Randall, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 2 (39).
([13]) F. Seitz, *Rev. Mod. Phys.*, **18**, 384 (46).
([14]) F. Seitz, *Rev. Mod. Phys.*, **26**, 7 (54).
([15]) D. Saint-James, *J. Phys. Rad.*, **18**, 260 (56).
([16]) A. Hautot, *Industrie Chim. Belge*, **21**, 439 (56).
([17]) G. A. Russel and C. C. Klick, *Phys. Rev.*, **101**, 1474 (56).
([18]) T. Bodten, Transfert and transport of energy by resonance processes in luminescence solids. Thèse. Utrecht (52).
([19]) W. de Groot, *Physica*, **6**, 275 (39).
([20]) F. E. Williams and M. H. Hebb, *Phys. Rev.*, **84**, 1181 (51).

(21) F. URBACH, *Wien. Ber.*, **139**, 353, 364, 483 (30).
G. F. GARLIK and M. H. WILKINS, *Proc. Roy. Soc.* A **184**, 408, 347 (45).
(22) H. N. BOSE, *Proc. Phys. Soc.*, **68**B, 249 (55).
(23) B. SMALLER, J. MAY and M. FREEDMAN, *Phys. Rev.*, **79**, 940 (50).
(24) A. H. BOOTH, *Canad. J. Chem.*, **32**, 214 (54).
(25) Handbuch der experimental Physik XXIII. 1. u. 2. Teil Phosphoreszenz und Fluoreszenz (30).
(26) C. C. VLAM, The structure of the emission bands of luminesent solids. Thèse, Groningen (53).
(26') C. C. KILCK, *J. Opt. Soc. Amer.*, **41**, 816 (51); *J. Phys. Chem.*, **57**, 776 (54); *Phys. Rev.*, **85**, 154A (52).
(27) P. D. JOHNSON and F. E. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.*, **21**, 125 (53).
(28) F. SEITZ, *J. Chem. Phys.*, **6**, 150 (38).
(29) P. H. YUSTER and C. J. DELLBEK, *J. Chem. Phys.*, **21**, 892 (53).
(30) KALLMANN, FURST and BITTMANN, *Phys. Rev.*, **87**, 83 (52).
(31) A. MEESSEN, *Annales de la Soc. Scient. de Bruxelles*, **69**, série I, 102 (55).
(32) P. D. JOHNSON and F. E. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1477 (50).
(33) P. PRINGSHEIM, Fluorescence and Phosphorescence Intersc. Publ. Inc. New-York (40); F. A. KROGER, Some aspects of the luminescence of solids. Elsevier Publ. Comp. Inc. New York (48); F. E. WILLIAMS, *J. Opt. Soc. Amer.*, **39**, 648 (49); G. F. GARLIK, Luminescent materials Mon, *Phys. Chem. of materials*, Oxford (49); G. R. FONDA, *J. Electrech. Soc.*, **97**, 3c-7c (49); F. STOKMANN, *Naturwissensch.*, **39**, 226 (52); H. LEVEVENZ, An Introduction to luminescence of solids. Structure of Matter series. New York (50); Cambridge Symposium : Luminescence (inorganic phosphors) (55); Paris, Colloque International (cristaux anorganiques), *J. Phys. Rad.*, p. 607-832 (52).
(34) I. BROSER and R. BROSER-WARMINSKY Br., *J. appl. Phys.* Suppl. 4 (Luminescence) (55).
(35) A. MEESSEN : à paraître dans *J. Phys. Rad.*

TABLE DES MATIÈRES DU TOME 71

Manuscrits reçus avant le 31 janvier 1957.

PREMIÈRE SECTION : SCIENCES MATHÉMATIQUES ET ASTRONOMIQUES

Quelques classes d'homomorphismes dans des espaces vectoriels, par A. DEPRIT 5

DEUXIÈME SECTION : SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Effet de la dissymétrie Est-Ouest sur la répartition des branches rapides des étoiles produites dans les émulsions nucléaires par les rayons cosmiques, par Max MORAND, C. BEETS, Y. ROBINET et L. WINAND. 44
Sur le mécanisme de dissociation des formes isomères du butène sous l'impact électronique, par L. D'OR, J. C. LORQUET et J. MOMIGNY. 53
Etude du spectre de masse du bromocyclopentane et des trois bromo-n-pentanes, par L. D'OR, H. HEYNS et J. MOMIGNY 61
Comportement du fluorobenzène et du paradeutérofluorobenzène sous l'impact électronique, par J. MOMIGNY 66

Session du 9 mai 1957 à Bruxelles.

PREMIÈRE SECTION : SCIENCES MATHÉMATIQUES ET ASTRONOMIQUES

Fonctions périodiques douées de valeurs exceptionnelles. Structure. Théorème de Picard, par C. DE LA VALLÉE POUSSIN 73
Quelques classes d'endomorphismes d'espaces localement convexes séparés, par A. DEPRIT 89

DEUXIÈME SECTION : SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES 102

Spectre Raman et spectre infra-rouge des molécules de deutéroéthanes, par R. VAN RIET 102
Spectre de rotation pure des bromures de vinyle léger et lourd par la méthode des micro-ondes, par P. GOEDERTIER et K. L. LEE 128

Session du 24 octobre 1957, à Louvain

PREMIÈRE SECTION : SCIENCES MATHÉMATIQUES ET ASTRONOMIQUES 135

Sur quelques problèmes d'analyse statistique posés par la physique des microcorpuscules. 1. Distributions de Poisson et mesures relatives, par H. BRENY 135

DEUXIÈME SECTION : SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES 161

Rectification and Frequency Multiplication by Rectifier Circuits with selective Terminations, by V. BELEVITCH and J. NEIRYNCK 161

Améliorations dans la détection des particules bêta par refroidissement du photomultiplicateur, par J. Deutsch et P. C. Macq 172
Remarques sur le terme de perturbation de la résonance Fermi, par C. P. Courtoy 178
Spectres de rotation pure des bromures de vinyle, par P. Goedertier et K. L. Lee 184
Etude théorique de la création de paires dans le champ d'un électron, par J. Reyntjens 189
Etude des isomères nucléaires de l'indium 116 formés par la capture radiative des neutrons lents, par P.C. Capron et A. Vander Stricht. 204
Calculations of activities derived from decay data and corrections for the resolving time of the apparatus, by D. J. Apers, P. C. Capron, L. J. Gilly and A. Vander Stricht 214
Processus électroniques dans la luminescence des cristaux ioniques, par A. Meessen 222

AUTEURS

D. J. Apers, 214 — C. Beets, 44 — V. Belevitch, 161 — H. Breny, 135 — P. C. Capron, 204, 214 — C. P. Courtoy, 178 — A. De Prit, 5, 89 — J. Deutsch, 172 — L. D'Or, 53, 61 — L. J. Gilly, 214 — P. Goedertier, 128, 184 — H. Heyns, 61 — C. de La Vallée Poussin, 73 — K. L. Lee, 128, 184 — J. C. Lorquet, 53 — P. C. Macq, 172 — A. Meessen, 222 — J. Momigny, 53, 61, 66 — M. Morand, 44 — J. Neirynck, 161 — J. Reyntjens, 189 — Y. Robinet, 44 — A. Van der Stricht, 204, 214 — R. Van Riet, 102.

DATES DE PUBLICATION

1er fasc. pp. 1 à 72 : 22 mars 1957
2e fasc. pp. 73 à 134 : 21 juin 1957
3e fasc. pp. 135 à 248 : 20 décembre 1957

(31.674) Etablissements Ceuterick, s. c., 66, rue V. Decoster, Louvain
Resp. L. Pitsi, 25, rue Dagobert, Louvain (Belgique).

Revue des Questions Scientifiques

Cette revue, fondée en 1877 par la Société scientifique de Bruxelles, se compose actuellement de cinq séries : la **première série** comprend 30 volumes (1877-1891); la **deuxième**, 20 volumes (1892-1901); la **troisième**, 30 volumes (1902-1921); la **quatrième**, 30 vol. (1922-1936) La livraison de janvier 1937 inaugura la **cinquième série.**

La revue fut interrompue par la guerre, après le deuxième fascicule, avril 1940, du tome 117 de la collection. Ce tome fut achevé par les fascicules de février et juillet 1946.

Depuis 1947, paraît chaque année un volume, en quatre fascicules d'environ 160 pages chacun, 20 janvier, 20 avril, 20 juillet, 20 octobre.

Depuis 1947 la Revue est aussi l'organe de l'UNION CATHOLIQUE DES SCIENTIFIQUES FRANÇAIS.

Administration et Rédaction: **11, rue des Récollets, Louvain** (Belgique)

PRIX D'ABONNEMENT

Belgique, Congo-Belge et Grand-Duché de Luxembourg	**200 francs belges**
abonnement de soutien	**500 francs belges**
abonnement d'honneur	**1000 francs belges**
France et Union française (s'adresser à la librairie Masson, 120, boulevard St. Germain, Paris 6e) . . .	**2160 francs franç.**
Autres pays (s'adresser au Secrétariat, à Louvain)	**280 francs belges**

PUBLICATIONS DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE

EXTRAIT DU CATALOGUE

ANNALES DE LA SOCIETE SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES,

t. I à XLVI, 1875 à 1926. Chaque vol. in-8° de 400 à 600 pages . . F **150,00**

ANNALES DE LA SOCIETE SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES,

Série A (sc. mathématiques), t. XLVII à LVI (1927 à 1936) . . . . . F **70,00**
Série B (sc. physiques et naturelles) » » » F **70,00**
Série C (sc. médicales) (1927 et 1928) F **100,00** — (1929 à 1933) (1931 à 1936) F **40,00**
Série D (sc. économ. et techniques) (1927 à 1929) F **20,00** — (1930) (1931 à 1936) F **60,00**
Série I (sc. mathématiques et physiques), tt. LVII à LXVII (1937 à 1953) F **70,00**
t. LXVIII à LXXI (1954 à 1957) F **100,00**
Série II (sc. naturelles et médicales), tt. LVII à LX (1937 à 1940, 46) F **70,00**
Série III (sc. économiques), tt. LVII à LX (1937 à 1940, 46) . . . . . F **100,00**

REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES,

t. I à XCII (1877 à 1927). Les deux volumes annuels . . . . . F **200,00**
Le fascicule trimestriel . . . . . F **60,00**
t. XCIII à CXVI (1928 à 1939). Les deux volumes annuels . . . . F **200,00**
Le fascicule . . . . . F **40,00**
t. CXVII (1940 et 1946), tt. CXVIII à CXXVIII (1947 à 1957). Le volume F **200,00**
Le fascicule . . . . . F **60,00**

TABLES ANALYTIQUES DES ANNALES,

t. I à XXV (1875 à 1901) . . . . . F **20,00**
t. XXVI à XLVI (1902 à 1926) . . . . . F **40,00**

TABLES ANALYTIQUES DE LA REVUE,

t. I à L (1877 à 1901). . . . . F **20,00**
t. LI à LXXX (1902 à 1921) . . . . . F **20,00**
t. LXXXI à CX (1922 à 1936) . . . . . F **30,00**

MONOGRAPHIES DE SCIENCES NATURELLES

I — **B. Tougarinoff.** Les réactions organiques dans l'analyse qualitative minérale (cations). — Un vol. in-8° de 107 pages (1930) : en Belgique, F **24,00**; autres pays : F **30,00**.

II — **V. Schaffers.** Le paratonnerre et ses progrès récents. Un vol. in-8° de 90 pages (1931) : en Belgique, F **24,00**; autres pays : F **30,00**.

IV — **F. Kaisin** et **E. de Pierpont.** — Hydrogéologie des Calcaires de la Belgique. Un vol. in-8° de 111 pages, avec 35 fig. et un plan hors texte (1939) : en Belgique, F **24,00**; autres pays, F **30,00**.

MONOGRAPHIES MEDICALES

I — **M. Schillings.** Le rein en fer à cheval. Un vol. in-8° de 104 pages, avec 8 planches hors-texte (1938) : en Belgique, F **70,00**; autres pays, F **90.00.**

III — **P. Van Gehuchten.** La pathologie du système pallido-strié. Un vol. in-8° de 52 pages, avec 8 planches hors-texte (1930) : en Belgique, F **24,00**; autres pays, F **30,00.**

MONOGRAPHIES DES SCIENCES ECONOMIQUES

I — **A. Henry.** La structure technique de l'agriculture belge et ses particularités en Wallonie et en Flandre. Un vol. de 66 pages . . . . . F **20,00**

II — **A. Henry.** Les variations régionales de l'Agriculture en Belgique. Un vol. de 50 pages . . . . . F **10,00**

III — **A. Delpérée.** La réglementation conventionnelle des conditions de travail en Belgique. Un vol. de 200 pages . . . . . F **60,00**